

Б. Я. КАЗНАЧЕЙ

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

редакцией Е. И. Регирера

Государственное издательство
местной промышленности РСФСР

Москва — 1955

От автора

За последнее время гальванопластика завоевывает себе все большее место в технике и промышленности.

Если раньше ее применяли только для изготовления скульптур, гальваностереотипов и матриц граммофонных пластинок, то теперь она все шире используется для изготовления деталей сложной формы, матриц для прессования пластмасс, штампов для тиснения. К важнейшим видам применения гальванопластики относится изготовление волноводов для радиолокации, печатных радиосхем, тонких сит в 10 000 отверстий на квадратный сантиметр, гальванопластический монтаж и т. п.

В современной технике гальванопластически готовят изделия или детали, которые неэкономично, трудно или невозможно получить путем отливки,ковки или механической обработки. Кроме того, приемы гальванопластики применяют для нанесения металлического слоя на непроводники, например пластмассы, фарфор, дерево, гипс, резину, воск, кварц и пр. Это позволяет наращивать металлом кружева, ткани, волос, листья, цветы, фрукты и даже мелких животных.

Покрытие непроводников металлом, помимо экономии последнего и облегчения конструкции, дает возможность придавать изделиям новые физико-механические свойства, которые успешно используются для решения конструктивных задач; например, таким путем сочетают в одном изделии диэлектрические свойства с электропроводностью, теплопроводность — с термоизоляцией, повышенную механическую прочность — с малым весом изделий и т. д.

При переходе на гальванопластическое изготовление изделий необходимо учитывать целый ряд факторов. Часто небольшое изменение конструкции, не существенное для изделия в целом, определяет собой успех изготовления его способом гальванопластики.

Существенное значение имеют также метод подготовки непроводящих поверхностей к покрытию, способ нанесения проводящих и разделительных слоев, методы контактирования, затяжки и наращивания толстых слоев металла.

Растущее использование гальванопластики в промышленности настоятельно требует выпуска руководства, в котором были бы собраны и систематизированы проверенные технологические материалы. Настоящая книга имеет целью до некоторой степени восполнить эту потребность.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников гальванических цехов, поэтому в ней опущены вводные сведения по электроосаждению металлов.

Чтобы не повторять материал, изложенный в руководствах по гальваностегии¹, в книге рассматриваются только те этапы технологии или их особенности, которые применяются в гальванопластике.

Примеры конкретного применения гальванопластики отобраны так, чтобы показать гибкость способа и тем самым способствовать расширению его использования в тех областях, где эффективность этого процесса еще недостаточно оценена.

Проверка отдельных рецептов и контрольное изготовление гальванопластических копий, приведенных в книге, осуществлены З. С. Герасименко и В. М. Жогиной.

Автор с благодарностью примет все замечания и пожелания по данной книге и просит направлять их по адресу издательства: Москва, Малые Кочки, д. 9, Росгизместпром.

Часть первая

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЛЬВАНОПЛАСТИКЕ

Изобретение гальванопластики и развитие ее в России

Открытие явления гальванопластического копирования сделано знаменитым русским ученым Борисом Семеновичем Якоби. В 1836 г., при опытах с элементами Даниеля, Якоби «увидел несколько почти микроскопических царапин напильника, точно соответствующих друг другу: вогнутые — на поверхности цилиндра и рельефные — на поверхности отделенного листка. Гальванопластика явилась следствием этого тщательного исследования» [1].

Не ограничившись открытием явления гальванопластического копирования, Якоби сразу же начал поиски технического применения этого явления. Уже 5 октября 1838 г. на заседании Академии наук был прочитан доклад Якоби об изобретении техники гальванопластики и продемонстрированы образцы гальванопластических копий гравированных печатных форм. Этот день считается официальной датой изобретения гальванопластики. Заслуги Якоби в области гальванопластики трудно переоценить. На протяжении всей своей жизни он вводит все новые усовершенствования в технологию этого первого электрохимического производства и предлагает все новые и новые области ее практического использования.

Он первый отделяет источник тока от самой ванны и вводит растворимый анод. Он вводит непроводники для приготовления форм и разрабатывает нанесение проводящего слоя сначала металлическим порошком, а затем графитом. В 1840 г. он выпускает книгу «Гальванопластика или способ по данным образцам производить медные изделия из медных ра-

¹ Наиболее полным руководством по гальваностегии является книга В. И. Лайнера и Н. Т. Кудрявцева «Основы гальваностегии».

створов помощью гальванизма». Он первый еще в 1846 г. предложил заменить для целей гальванопластики гальванические элементы динамомашинами.

Но Якоби не только разрабатывал технологические вопросы, он был инициатором создания и активным организатором всех гальванопластических производств, возникших в России.

Так, еще в 1840 г., в Петербурге, под руководством Якоби было организовано первое крупное предприятие гальванопластического воспроизведения скульптуры, в котором работало более 2500 рабочих.

Здесь были выполнены монументальные скульптуры, украшающие и ныне Исаакиевский собор, Эрмитаж и Зимний дворец в Ленинграде, Большой театр в Москве.

Чтобы представить себе обширность работ этого первого гальванопластического предприятия, достаточно сказать, что оно осаждало ежегодно гальваническим путем 15 т меди и 5 т серебра.

Впервые техническое применение гальванопластика получила в мастерской Экспедиции заготовления государственных бумаг (ныне ГОЗНАК).

Большинство серьезных работ по гальванопластике было выполнено на этом предприятии. Здесь впервые было введено наращивание гальванопластических отложений из железа, предложено делать многослойные гальванопластические матрицы путем наращивания на форму сначала тонкого слоя железа, а затем меди до требуемой толщины.

В этой же мастерской был разработан в 1863 г. способ получения гальванопластических копий с желатинового и металлического рельефов, изготовленных фотохимическим способом. В 1872 г. Г. Н. Скамонн получил за этот способ Ломоносовскую премию Академии наук и в том же году вышло его «Руководство к гелиографии».

В 1895 г. Н. А. Рейхель издает книгу «Применение гальванопластики к графическим искусствам и печатному делу». Рейхель подробно описывает гальванический цех Э. З. Г. Б., указывая, что в нем были ванны для осаждения меди, никеля, железа, золота, серебра и т. п. Цех ежегодно осаждал 3300 кг меди.

Россия является также родиной гальванопластического изготовления бесшовных труб. В 1867 г. на Всемирной выставке в Париже И. М. Федоровский, заведующий гальванопластическим отделением при Кронштадтском паровом заводе, экспонировал трубы без шва, изготовленные путем гальванопластики в его мастерской. В том же году Федоровский издает свой труд «Записки практического курса гальванопластики».

В эти же годы появляется значительное количество небольших мастерских, занимающихся, главным образом, художественной гальванопластикой.

Среди них следует отметить мастерскую А. Н. Ковако, который организовал в Петербурге школу по гальванопластике, известную далеко за пределами России. В 1896 г. А. Н. Ковако издает книгу «Новейшая гальванопластика и гелиография». П. Ф. Симоненко, автор руководства «Фотография и гальванопластика в применении к искусственному гравированию», за художественные работы, выполненные гальванопластикой, получил шесть больших золотых медалей на Лондонской, Парижской и Российской всемирных выставках.

После Октябрьской революции масштаб и уровень научной работы по электрохимии неизмеримо вырастают.

Трудами советских ученых — А. Н. Фрумкина, В. А. Кистяковского, П. П. Федотьева, Н. А. Изгарышева, О. А. Есина, Н. Т. Кудрявцева, В. И. Лайнера, С. В. Горбачева, А. Т. Ваграмян, К. М. Горбуновой, П. Л. Титова, А. С. Самарцева и др. — создана научная теория электроосаждения металлов.

Теоретическое обоснование процесса облегчило широчайшее внедрение электроосаждения металлов в промышленность.

Однако развитие гальванотехники шло главным образом за счет гальваностегических процессов. И только в 40—50-е годы, в связи с развитием новых областей техники, гальванопластика нашла новые области применения, например волноводы для радиолокации, и стала широко внедряться в производство в процессах изготовления точных изделий.

В эти годы выходит ряд книг, специально освещающих вопросы гальванопластики: использование гальванопластики в полиграфии описано Н. Т. Кудрявцевым [2]; гальванопластическое изготовление матриц для прессования грампластинок — Е. И. Регирером [3]; гальванопластическое изготовление точных полых изделий — А. М. Гинбергом [4]; гальванопластическое изготовление скульптуры — Н. В. Одноротовым [5].

Предмет гальванопластики

Гальванопластика — техника получения точных металлических копий путем электроосаждения металла.

Процесс электролиза ведет к переносу металла с анода на катод — в этом общность гальваностегического и гальванопластического процессов. Однако в гальваностегии добываются

наилучшего сращивания осаждаемого металла с исходным металлом катода, а в гальванопластике, наоборот, — полного отделения, т. е. отсутствия сращивания осаждаемого металла с исходным металлом катода.

По этой причине между технологией гальваностегии и гальванопластики имеются существенные различия. Одно из основных различий заключается в методах подготовки поверхности к осаждению. В гальваностегии, для максимального сцепления осаждаемого металла с подложкой, осаждение ведут на свежеочищенную поверхность металла. В гальванопластике, для отделения металлической копии, осаждение производится на поверхность металла, покрытую специальной пленкой, так называемым разделительным слоем.

В связи с тем что гальванопластическое отложение рассчитывается на отделение от оригинала, оно должно обладать достаточной толщиной, достигающей нескольких миллиметров. Напротив, гальваностегические покрытия обычно не превышают десятых долей миллиметра, так как имеют лишь антикоррозионное или декоративное назначение. Это отличие в толщине осаждаемого металла приводит к тому, что составы электролитов и режим работы, применяемые в гальванопластике, несколько отличаются от принятых в гальваностегии составов и режимов.

В связи с тем, что в гальванопластике деталь не покрывается металлом, а целиком изготавливается из наращиваемого металла, требования к структуре металла и его механическим свойствам — твердости, прочности на сжатие и растяжение — резко повышаются по сравнению с гальваностегией.

В гальваностегии на готовое изделие наносится тонкое металлическое покрытие, поэтому любой брак можно сравнительно легко исправить путем удаления дефектного слоя и повторного осаждения металла. В гальванопластике изделие целиком изготавливается путем наращивания металла, поэтому брак при наращивании ведет к неисправимому браку изделия. При этом может погибнуть не только копия, но и оригинал, с которого копия снимается, — отсюда гораздо более строгие требования к технологии.

Для того чтобы стало возможным гальванопластическое копирование не только металлов, но и непроводников, на последние наносят тонкую пленку так называемого проводящего слоя.

Так как наращивание металла в гальванопластике производится не на металл, а на проводящий или разделительный слой, в технологическом процессе электроосаждения обычно выделяют дополнительную операцию — «затяжку» металлом — первичное наращивание металла на проводящий или разделительный

слой до момента полного покрытия его, выполняемое в условиях более мягкого режима; составы электролитов для ванн затяжки и режим работы значительно отличаются от обычно применяемых для осаждения металлов.

При покрытии непроводников значительно усложняется также контактирование изделий. Поэтому и вопросам контактирования в гальванопластике уделяется значительно больше внимания, чем в гальваностегии.

Наконец, важно помнить, что в гальванопластике рабочей стороной осаждаемого металла является та, которая обращена к поверхности исходного оригинала; напротив, в гальваностегии рабочей стороной является обратная.

Эти различия между гальваностегией и гальванопластикой показывают наличие в гальванопластике специфических черт.

Необходимо отметить, что так называемая «металлизация непроводников», т. е. процесс осаждения толстых слоев металла на непроводники, происходящий даже без последующего отделения металла от непроводников, т. е. не имеющий целью получение копий, рассматривают обычно в руководствах по гальванопластике, а не по гальваностегии, так как этот процесс ближе к технологической специфике гальванопластики.

Таким образом, в гальванопластике уделяется большое внимание следующим видам обработки, полностью отсутствующим при гальваностегии, — изготовлению форм, нанесению проводящих слоев (когда копию получают с непроводников), нанесению разделительных слоев (когда копию получают с металла) и первичному электроосаждению металла по проводящим и разделительным слоям.

Этапы технологии гальванопластики

В зависимости от вида покрытия, материала, на который наносится металл, и назначения наращиваемой детали меняются способы подготовки поверхности и технология наращивания.

Единых технологических схем для всех случаев, возможных в гальванопластике, рекомендовать нельзя, но все же в качестве основы для почти всех разнообразных видов гальванопластических работ можно привести три схемы, представленные в табл. 1. В дальнейшем изложении все этапы технологического процесса рассматриваются в соответствующих главах. Во второй части книги приводятся примеры конкретного применения гальванопластики в промышленности и технике.

Таблица 1

Типовые схемы технологического процесса, применяемые в гальванопластике

Основные этапы технологии	Назначение процесса		
	Получение металлической копии поверхности непроводника	Получение металлической копии поверхности металла	Металлизация непроводников прочным, плотно прилегающим слоем металла
Изготовление форм	Приготовление формы из гипса, воска, дерева, пластмассы, каучука, стекла, фарфора и т. п.	Приготовление формы из стали, алюминия и его сплавов, легкоплавких сплавов, из металла, наращенного гальванопластическим, и т. п.	—
Подготовка форм к нанесению проводящего слоя	Сушка, пропитывание, очистка, обезжиривание, сенсibilизация, активирование	—	Создание шероховатости, пропитывание, очистка, обезжиривание, сенсibilизация, активирование
Нанесение проводящего слоя	Графитирование, нанесение металлических порошков, химическое восстановление серебра, меди, золота, испарение и распыление в вакууме, термическое разложение соединений металла	—	Химическое восстановление серебра, меди, золота, нанесение паст с последующим обжигом, термическое разложение соединений металла, испарение и распыление в вакууме
Подготовка форм к нанесению разделительного слоя	—	Очистка, обезжиривание, декапирование	—
Нанесение разделительного слоя	—	Нанесение разделительного слоя механически, химически или электрохимически. Постоянный разделительный слой	—
Подготовка к загрузке в ванну	Контактирование, экранирование	Контактирование, экранирование	Контактирование, экранирование

Продолжение

Основные этапы технологии	Назначение процесса		
	Получение металлической копии поверхности непроводника	Получение металлической копии поверхности металла	Металлизация непроводников прочным, плотно прилегающим слоем металла
Первичное покрытие металлом	Затяжка металлом до полного покрытия проводящего слоя	Затяжка металлом до полного покрытия разделительного слоя	Затяжка металлом до полного покрытия проводящего слоя
Электроосаждение	Наращивание металла до необходимой толщины	Наращивание металла до необходимой толщины	Наращивание металла до необходимой толщины
Отделение наращенной металлической копии	Отделение металлической копии от формы; механическое разрушение формы, выплавление формы	Отделение металлической копии от формы, выплавление формы, растворение формы	—
Обработка металлической копии	Механическая обработка, очистка растворителями, отделка электроосаждением, оксидированием и т. д. Упрочнение тыловой стороны, армирование	Механическая обработка, очистка, отделка электроосаждением, упрочнение тыловой стороны, армирование	Механическая обработка (шлифование, полирование), очистка, отделка электроосаждением необходимого металла

Классификация области применения гальванопластики

Гальванопластика в наши дни используется в самых разнообразных областях промышленности и техники, в искусстве, в научно-исследовательской работе и т. д., однако классификации области применения ее до сих пор не было в литературе.

Современное использование гальванопластики можно классифицировать, как показано в табл. 2.

В этой же таблице перечислены некоторые области, в которых успешно применяется гальванопластика.

В настоящее время путем гальванопластики готовят волноводы, колпачки для вечных ручек, рефлекторы, матрицы для прессования различных изделий из пластмассы (граммофонных пластинок, искусственных зубов, шестерен, кулачков, брошек, пуговиц, коробок, тарелок, кукол и других игрушек), матрицы для прессования мыла и свечей, для изготовления резиновых изделий (шин, перчаток, подошвы), матрицы для изготовления дифракционных решеток, светосильных стереоэкранов.

и т. д. Очень важно в каждом отдельном случае правильно выбрать подходящий материал для формы. Основные требования к формам — не разрушаться от длительного пребывания в электролите, не взаимодействовать химически с электролитом и не загрязнять его. Материал формы должен сохранять точный отпечаток рельефа оригинала, легко отделяться от оригинала, не деформироваться при остывании и сушке, не обладать гигроскопичностью и легко связываться с наносимым проводящим слоем.

Способы изготовления форм очень разнообразны и меняются в зависимости от материала, назначения детали, ее конфигурации и пр. Так, например, для изготовления металлических форм можно применять все виды литья, изготовления на станках со шлифованием и полированием, художественно-гравирование, чеканку, прессование и т. д. Восковые формы можно отливать, гравировать или резать, пластмассовые — прессовать, гипсовые — отливать. Для изготовления деревянных форм применяется резьба по дереву, целлулоидных, булавочных и свинцовых — тиснение, пластилиновых — формование.

Формы для гальванопластического воспроизведения можно изготовить даже фотографическим путем, копированием изображения с негативов на поверхность металла, покрытую светочувствительным слоем, с последующим травлением или наращиванием.

По принципу использования формы делят на разрушаемые и неразрушаемые, так называемые постоянные формы. Постоянные формы применимы только для изделий простой конфигурации, допускающих разъем или отделение наращенного изделия от формы без ее разрушения. Для точных изделий сложной конфигурации почти всегда используют разрушаемые формы.

При копировании плоских изделий, например берельефа матрицы для прессования из пластмасс, формы для гальванопластического воспроизведения делаются несколько большими по длине и ширине или диаметру, чем оригинал.

Поля до 30—35 мм необходимы для устройства контакта большей точности копирования (предупреждается возможное искажение копии на краях) и последующей механической обработки копии — обрезки, шлифования и т. д.

При копировании объемных изделий требуются формы выполненные с максимально возможной точностью и минимальными допусками, например формы для изготовления точных полых деталей, волноводов для радиолокации и т. д.

При изготовлении форм всегда необходимо иметь в виду каким способом будет производиться отделение наращенного изделия от формы. Если разъем предполагает сохранение формы с возможностью использования ее для вторичного на-

ращивания, необходимым требованием является отсутствие на поверхности «замков» — углублений, расширяющихся вглубь и делающих невозможным отделение наращенной копии от формы.

В тех случаях, когда геометрия формы делает разъем невозможным, по окончании наращивания металла форма разрушается путем расплавления (восковые композиции; легкоплавкие сплавы) или растворения (алюминий и его сплавы). Естественно, что в тех случаях, когда форма разрушается, требование об отсутствии замков отпадает.

Независимо от материала форм при конструировании их для гальванопластического воспроизведения рекомендуется делать округление контура, избегать острых глубоких выемок и т. д. Если в форме имеются вставки или стержни, которые нужно вынимать, следует предусматривать небольшие уклоны.

Наиболее часто в производственной практике применяется изготовление форм из гипса, восковых композиций, сплавов алюминия и легкоплавких сплавов.

Ниже приводятся примеры приготовления форм из различных материалов.

Металлические формы

Формы из стали

Стальные формы применяют для воспроизведения деталей, допускающих разъем без нарушения формы и наращенного изделия. Преимуществом стальных форм является возможность их повторного многократного использования. Для увеличения тиражности их следует готовить из закаленной стали. Готовят стальные формы путем непосредственной обработки стали, в соответствии с чертежами или заданными техническими условиями на детали, до необходимых размеров и степени чистоты поверхности. В зависимости от очертания готовой детали применяют одну или несколько форм. Если применяют несколько форм, то их скрепляют так, чтобы каждую легко можно было изъять независимо от других.

Перед наращиванием тыловую сторону металлических форм защищают от осаждения металла при помощи непроводящих экранов или заливки воском или лаком.

Отделение формы от наращенного металла осуществляют путем нагрева и осторожного обжима.

Формы из свинца

Свинцовые формы применяются для снятия копий с металлических оригиналов, имеющих небольшой рельеф и способных противостоять давлению до 30 кг/см². Наибольшее рас-

пространение формы из свинца получили в полиграфии для производства гальваностереотипов.

Формы из свинца готовят тиснением на рычажных или гидравлических прессах. Для тиснения форм применяют наиболее чистый и пластичный листовой свинец марки С0 и С1 (ОСТ 29—85).

Толщина свинца должна быть в 1,5—2 раза больше высоты копируемого рельефа и одинакова по всей площади.

Поверхность свинца должна быть ровной, чистой, без пузырей, раковин и других пороков. При выполнении ответственных работ свинец должен иметь зеркально гладкую поверхность. Для получения гладкой поверхности свинец перед тиснением строгают, постепенно снимая тонкую стружку.

Для облегчения отделения формы от оригинала после тиснения подготовленный свинец смазывают машинным маслом или 1-процентным раствором каучука или воска в бензине. После этого его графитируют и приступают к тиснению. Для этого на плиту пресса помещают оригинал, кладут на него графитированной стороной вниз лист свинца, который должен быть больше оригинала по длине и ширине на 5—6 см, и затем 30—40 листов газетной бумаги, которая задерживает расширение листа в стороны.

В зависимости от характера рельефа максимальное удельное давление при тиснении колеблется от 100 до 500 кг/см².

Включив пресс, производят тиснение форм при необходимой величине давления. В течение пяти секунд форму выдерживают при максимальном давлении, затем выключают пресс. Тиснение свинцовой формы можно производить целиком и по частям. При тиснении по частям нужно соблюдать осторожность, так как можно легко деформировать оригинал.

Формы из легкоплавких сплавов

Формы из легкоплавких сплавов часто применяются в промышленности. Сплавы с ртутью не рекомендуются для изготовления форм, так как ртуть включается в медный осадок, сообщая ему хрупкость. Кроме того, если в сплаве присутствует ртуть, то формы можно снимать только с железных оригиналов, так как другие металлы дают амальгамы.

Формы из легкоплавких сплавов обладают некоторыми недостатками. Вследствие низкой температуры плавления они нестабильны в размерах при комнатной температуре. Кроме того, материал форм частично остается на детали после плавления, и его приходится удалять путем химической или механической очистки.

Формы из легкоплавких сплавов можно отливать, но трудно обрабатывать и нельзя склеивать, что имеет значение в

случаях, когда нужно сделать сложную форму из более простых составных частей.

В табл. 3 приводится состав сплавов, применяемых для изготовления форм. Формы из легкоплавких сплавов можно изготовить как литьем, так и тиснением. Так, например, для изготовления формы с плоского оригинала (медали или клише) металл расплавляют и выливают на мраморную доску или фарфоровую плиту. Холодный оригинал (медаль или клише) опускают на расплав с некоторой высоты, примерно 5 см, так чтобы оригинал вдавился в расплавленный металл. Через несколько секунд металл отвердевает. Оригиналы отделяют от формы легкими ударами. В зависимости от требований к готовой детали формы могут быть отполированы.

Формы из легкоплавких сплавов можно снимать с деревянных, гипсовых, пластмассовых и других моделей. Модели должны быть сухими и подогретыми. Во избежание окисления расплавление сплава ведут под слоем нашатыря. Не следует перегревать сплавы значительно выше их точки плавления.

Таблица 3

Состав легкоплавких сплавов, применяемых для изготовления форм

Точка плавления, °С	Химический состав сплава, %					Название сплава
	висмут	свинец	олово	кадмий	ртуть	
48	36,0	28,0	—	6,0	30,0	—
58	42,0	32,0	—	6,0	20,0	—
60	50,0	25,0	12,5	12,5	—	Сплав Вуда
65	45,1	24,0	12,0	9,1	9,8	—
70	50,0	27,0	13,0	10,0	—	Металл Липовица
77	45,3	17,9	24,5	12,3	—	—
86	35,3	35,1	20,1	9,5	—	—
92	50,0	30,0	20,0	—	—	Металл Лихтенберга
94	50,0	25,0	25,0	—	—	Сплав д'Арсе
100	57,2	17,8	25,0	—	—	—
105	40,0	40,0	20,0	—	—	—
110	36,5	36,5	27,0	—	—	—
116	33,4	33,3	33,3	—	—	—
124	44,5	55,5	—	—	—	Церробейз
135	58,0	—	42,0	—	—	—
140	35,0	35,0	30,0	—	—	Сплав Розе
150	16,0	36,0	48,0	В.П.И.	—	—

Формы из алюминия и его сплавов

Растворимые формы могут быть изготовлены из металлов, способных растворяться в щелочах или кислотах, например из алюминия, цинка, магния и их сплавов. Растворимые формы, как видно из самого названия, относятся к тем формам, разрушаемых по окончании наращивания. Они применяются в тех случаях, когда требуются очень высокая точность размеров и чистота поверхности наращиваемого изделия, которых нельзя достигнуть в формах из легкоплавких сплавов, и когда конфигурация изделия не позволяет применять стальные формы.

Чаще всего формы из алюминиевых сплавов применяют для изготовления точных полых изделий, волноводов, сложных бесшовных труб, в которых требуется высокая чистота внутренней поверхности. В таких случаях форму готовят из алюминия путем обточки или отливки с последующим шлифованием и полированием. Затем наращивают на нее металл по окончании наращивания растворяют форму в подготовленной щелочи или соляной кислоте.

Гораздо реже применяют пустотелые алюминиевые формы, которые готовят, распыляя металл из пистолета на модель из воскового сплава или пластилина. Толщина слоя металла нанесенного распылением, колеблется в пределах 3—10 мкм. Когда форма готова, воск или пластилин выплавляют чем специально сделанные для этой цели отверстия.

Ниже приведены составы алюминиевых сплавов, применяемых для изготовления форм:

Таблица

Состав алюминия и его сплавов, применяемых для изготовления форм (ГОСТы 4784—49, 1521—50, 3549—47)

Название сплава и марка	Химический состав, %							
	примесей не более							
	железа	кремния	меди	магния	марганца	никеля	цинка	прочих примесей
Алюминий А00	0,16	0,16	0,01	—	—	—	—	—
Алюминий А1	0,30	0,30	0,015	—	—	—	—	—
Силумин СИЛ-2	0,7	13	0,1	—	0,5	—	0,1	0,4
Дуралюминий Д-16	0,5	0,5	3,8—4,9	1,2—1,8	0,3—0,9	0,1	0,3	0,1
Дуралюминий Д-6	0,5	0,5	4,6—5,2	0,65—1,0	0,5—0,1	0,10	0,3	0,1
Дуралюминий Д-7	0,8	0,8	3,0—4,0	0,25—0,5	0,25—0,5	0,10	0,3	0,1

По Гинбергу [4], лучшим материалом для изготовления форм является алюминий высокой чистоты. Для форм, изготавливаемых отливкой, применяют силумин, обладающий высокими литейными свойствами. Дуралюминий употребляют только в крайних случаях, причем содержание в нем меди не должно превышать 4,5%, в противном случае чрезвычайно затрудняется последующее наращивание металла.

Легче всего беспузырчатые покрытия получаются на чистом алюминии. На сплавах, содержащих большое число интерметаллических включений, как, например, дуралюминий, получение покрытий хорошего качества значительно затруднено.

В целях экономии металла и химикатов при удалении (растворении) формы и ускорения самого процесса растворения, формы следует по возможности изготавливать пустотелыми, а если это невозможно, высверливать максимальной величины отверстия в глубину форм. Толщина стенки формы после высверливания должна быть не менее 1,5—2 мм.

При изготовлении форм методом отливки, их также следует делать пустотелыми, применяя при отливке соответствующие стержни. Если требуется изготовить сложные формы или большого размера, то можно их отливать в виде отдельных частей, которые затем сваривать.

Неметаллические формы

Формы из гипса

Гипс является одним из лучших материалов для изготовления форм и широко применяется, главным образом в художественной гальванопластике.

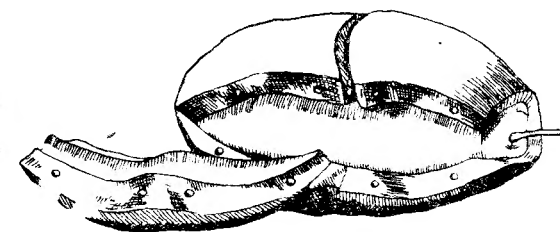


Рис. 1. Составная форма из гипса

Гипсовые формы легко можно выполнить составными из частей любой конфигурации и величины (рис. 1). Формы из гипса можно снимать с любых оригиналов — гипсовых, металлических, деревянных, стеклянных и т. п., чем гипс выгодно отличается от многих других формовочных материалов.

Гипс для изготовления форм должен быть высушен, тщательно измельчен и просеян.

Формовочную массу готовят следующим образом. В сосуд наливают воду и насыпают гипс до тех пор, пока вода не перестанет поглощать его. Массу размешивают до консистенции густой сметаны. Полученная гипсовая масса должна быть достаточно жидкой, чтобы она легко проникала во все углубления рельефа оригинала. Гипс накладывают на оригинал сначала кистью, а затем лопаточкой. Накладывать гипс следует быстро, так как он быстро твердеет (при этом разогревается). Гипс надо слегка придавливать, чтобы под ним не осталось пузырьков воздуха. По истечении 10 минут острым ножом выравнивают края формы. Когда форма высохнет, ее отделяют от оригинала. Для этого тыловую сторону формы погружают в воду или смачивают при помощи кисти; вода начинает впитываться в свежесохшую форму и тогда незначительного усилия достаточно для отделения формы от оригинала. Для того чтобы сырая гипсовая форма не пристала к оригиналу, последний рекомендуется смазывать так называемой формовочной мазью, представляющей собой смесь мыла с маслом или графитом.

Недостатком гипса является его гигроскопичность, поэтому формы из гипса необходимо пропитывать специальными составами, чтобы сделать их водонепроницаемыми. Пропитка облегчает также последующее нанесение проводящего слоя.

Нередки случаи, когда приходится снимать гипсовую форму с гипсового же оригинала. Тогда такой оригинал пропитывают воском и затем снимают с него гипсовую форму.

Иногда изделие имеет такую конфигурацию, при которой отделение формы от оригинала представляет значительные затруднения. Приходится даже разрезать форму на отдельные части и затем соединять их снова. В таких случаях прибегают к искусственным приемам, используя в качестве модели материал, который легко удаляется из формы. Например, готовят оригинал из воска, затем кистью покрывают его полужидкой смесью фаянса с глиной. На каждый высохший слой наносят свежий и в конце концов покрывают с поверхности гипсом.

Полученную таким образом форму вместе с оригиналом помещают в печь. При этом воск выплавляется, а оставшаяся пустотелая форма используется для гальванопластического наращивания. Этот способ приготовления формы дает хорошие результаты, но связан с риском — в случае неудачи гибнет не только форма, но и оригинал.

Формы из восковых сплавов

Чистый пчелиный воск хрупок и легко ломается. Поэтому для изготовления форм в гальванопластике пользуются специальными композициями, которые хотя и называются восками, но иногда не содержат пчелиного или иного воска.

Восковые композиции, или сплавы, применяются для изготовления форм (рис. 2) в художественной гальванопластике, полиграфии и промышленности грамофонных пластинок.



Рис. 2. Изготовление брелока:
а — оригинал; б — форма из воскового сплава; в — металлическая копия

В табл. 5 приведены некоторые составы восковых сплавов, употребляемых для изготовления форм.

Таблица 5

Состав восковых сплавов, применяемых для изготовления форм
(в % по весу)

№ п/п	Воск пчелиный	Скипидар	Графит	Парафин	Церезин	Канифоль
1	85	20	5	—	—	—
2	80	2	8	10	—	—
3	80	5	5	—	10	—
4	70	4	16	10	—	—
5	50	—	—	—	—	50
6	40	5	15	10	30	—
7	37	42	21	—	—	—
8	36	—	6	—	56	—
9	20	20	40	—	—	20

Восковую композицию готовят из составных частей путем совместного расплавления их в медных котлах с паровой рубашкой. Сплавление производится при непрерывном тщательном размешивании. При этом необходимо исключить возможность местного перегрева. В тех случаях, когда плавят небольшие количества воска для единичных отливок, плавление нужно вести на паровой бане во избежание вспышек воска и пригорания его ко дну сосуда.

Перед отливкой жидкую восковую массу процеживают либо через густое бронзовое сито (№ 100), либо через шелк для удержания пылинок и примесей. Процеженный воскостержожно выливают на предварительно разогретые металлические оригиналы или, в тех случаях когда готовят восковые болванки для дальнейшей обработки, в специальные металлические формы.

Во избежание образования пузырей, трещин и температурных напряжений в воске при затвердевании восковой массы охлаждать ее следует медленно. С этой целью стол, применяемый для отливки форм, снабжают паровым или электрическим нагревателем, позволяющим регулировать температуру и снижать ее постепенно. При изготовлении восковых форм путем отливки необходимо учитывать усадку воска. Свойство воска уменьшаться в размерах, при остывании от высокой температуры до комнатной, может быть использовано в гальванопластике для уменьшения деталей до любого желаемого размера с точным сохранением рельефа и пропорций (путем последовательного снятия копий).

Усадка воска используется также для отделения отливки от оригинала. Благодаря усадке остывший воск легко отделяется от металла. В последнее время широкое распространение получили так называемые безусадочные восковые композиции, которые представляют особый интерес в тех случаях, когда определяющим требованием к детали является точность размеров и качество поверхности.

Ниже приводятся примерные составы (в процентах) безусадочных восковых сплавов [5].

1. Канифоль	70
Воск пчелиный	20
Парафин	10
2. Воск пчелиный	30
Стеарин	70
3. Воск пчелиный	80
Галавакс	10
Шеллачный воск	10

✓ Если необходимо изготовить восковую форму с гипсового оригинала, поступают следующим образом. Гипсовый оригинал погружают в воду. Когда он пропитается водой, что видно по изменению его цвета, на него наливают расплавлен-

ный воск. По прошествии двух-трех часов восковая форма легко отстает от гипса. Если при раземе часть гипса все же пристанет к восковой форме, нужно смочить приставший гипс серной кислотой и оставить форму на воздухе на 10—11 часов; после этого тонкой кистью можно снять гипс без вреда для восковой формы.

Формы из пластмасс

В последние годы в качестве материала для форм все чаще применяют пластмассы. Их можно обтачивать, фрезеровать, гравировать, склеивать. Они химически и физически стойки в водных растворах электролитов и поэтому являются удобным материалом для изготовления форм. Не все пластмассы одинаково хороши для этой цели. Наиболее часто применяются фенольные и акриловые смолы, а также винилит.

Акриловые формы следует употреблять в тех случаях, когда нужна очень высокая стабильность в размерах. Пластмассовые формы могут быть использованы для многократного повторного наращивания металла.

Пластмассовые формы можно готовить как путем непосредственной обработки материала в соответствии с чертежами, так и путем снятия копии с имеющегося оригинала или модели. При этом, если оригинал металлический и достаточно прочный, чтобы выдержать давление пресса, а копируемый рельеф — неглубокий и позволяет отделить оригинал от формы, то можно готовить формы прессованием. Так, например, изготавливают формы из листового акрилата и целлулоида. Акрилат (или целлулоид) предварительно доводят до пластичного состояния, нагревая его в кипящей воде, затем укладывают на предварительно разогретый оригинал и прессуют. Тыловую сторону оригинала при прессовании защищают листовой резиной или достаточно толстой прослойкой мягкой непроклеенной бумаги. Охлаждение ведут под давлением. Целлулоид и акрилат хорошо воспроизводят детали рельефа.

Прессование пластмассовых форм можно проводить, используя пластмассу не только в форме готовых листов, но и в виде порошка, массы или таблетки в зависимости от того, какой материал доступнее. Формы из пластмассы можно изготавливать не только прессованием, но и литьем. К числу форм, приготовленных путем отливки, относятся эластичные формы, предложенные Д. Д. Чегодаевым, Г. А. Ляндзбергом и др.

Такие формы можно снимать с оригиналов сложного рельефа, выполненных из любого материала.

Для изготовления форм применяют полихлорвиниловую смолу, которую в расплавленном состоянии наливают на оригиналы, помещенные в обечайки или противни. По остывании формы отделяют от модели. Н. В. Одноралов [5] описывает изготовление эластичных форм из полихлорвинилового или каучукового латекса. Эти формы также предназначены для воспроизведения оригиналов сложного рельефа. Для получения достаточно прочных форм наносят 15—20 слоев латекса, причем каждый нанесенный слой должен быть тщательно высушен перед нанесением последующего.

В зависимости от сложности рельефа форму снимают с оригинала целиком или разрезают на части. Эластичные формы удобны в том отношении, что после съема сами возвращаются к первоначальной форме. Это свойство можно использовать при нанесении проводящего слоя: вывернуть эластичную форму, нанести на ее внутреннюю поверхность проводящий слой, а затем вернуть в исходное состояние.

При наращивании эластичные формы укрепляют в гипсовых или восковых кожухах, так как иначе наращиваемый металл вследствие внутренних напряжений может ее искривить.

Формы из желатина

Желатиновые формы применяют для снятия копий с самых нестойких и хрупких оригиналов, например с цветов, листьев, археологических древностей и т. п. В последнее время они все более вытесняются пластмассовыми эластичными формами.

Недостатком желатина как материала для изготовления форм является его неустойчивость в водных растворах. При продолжительном пребывании в воде желатин сначала набухает, а затем растворяется.

Чтобы предохранить желатиновую форму от разрушения во время гальванического наращивания, желатин предварительно обрабатывают следующим образом: дают желатину набухать в холодной воде несколько часов, затем при нагревании растворяют. Незадолго до наливания раствора на оригинал к нему добавляют сахар и танин из расчета — на 500 г желатина, растворенного в литре воды, 125 г сахара и 12,5 г танина, растворенных в минимальном количестве воды.

Н. А. Изгарышев [6] рекомендует для предохранения желатиновой формы от набухания в электролите прибавлять к раствору желатина формалин или двуххромовокислый калий в количестве 3—5%. Работу с двуххромовокислым калием следует вести в темноте, а по изготовлении формы выставить ее на свет.

Формы из желатина изготовляют следующим образом. Оригинал укладывают на плоскую поверхность, окружают его рамкой из гипса или воска и обливают приготовленной желатиновой смесью. После застывания форму отделяют от оригинала. Если возможно, оригинал следует графитировать. Графитирование облегчает отделение желатиновой формы.

Из желатина можно готовить также эластичные формы. Они служат для снятия копий с предметов сложной формы в тех случаях, когда нет нужды в точном сохранении размеров. Эти формы отличаются способностью растягиваться, что облегчает процесс отделения или снятия формы с оригинала, и снова принимать первоначальное положение. Эластичные формы применяют для снятия копий с мелких животных, ящериц и т. п. Желатин в эластичных формах можно заменять столярным клеем. Приводим примерный состав для изготовления эластичных форм (в вес. ч.).

1. Желатин	50
Глицерин	50
Фенол	0,2
2. Клей столярный	12
Патока	3
Раствор резины в скипидаре	1

Формы из гуттаперчи

Гуттаперча — это сок дерева (*Ionandra-gutta*), растущего в Сингапуре, на юге Малайи и на островах Суматра и Борнео. При надрезании коры этого дерева вытекает молочнообразный сок, обладающий свойством свертываться и твердеть на воздухе.

В Советском Союзе гуттаперчу получают из кустарника бересклета и эвкоммии.

Для изготовления форм из гуттаперчи применяют чистую гуттаперчу, свободную от механических включений. При нагревании она должна приобретать следующие свойства: высокую пластичность при отсутствии клейкости, способность быстро затвердевать. Если размягченная гуттаперча недостаточно пластична, то тонкие рисунки не будут оттиснуты на ней точно и отчетливо. Если в подогретом состоянии гуттаперча клейкая, то нельзя отделить форму от оригинала без повреждения формы; слишком медленное затвердевание очень задерживает процесс изготовления форм.

Гуттаперчу размягчают в горячей воде (80—90°). Для приготовления формы гуттаперчу разминают руками в пластинку толщиной 10—20 мм, графитируют оригинал (чтобы облегчить последующее отделение), затем накладывают гуттаперчу на

оригинал и переносят под ручной или гидравлический пресс. По обе стороны рамы кладут железные бруски (марзаны), которые должны быть на 5—8 мм выше рамы, чтобы при прессовании не повредить ее. Гуттаперчу охлаждают под прессом.

Гуттаперчу можно использовать для изготовления форм с глиняных оригиналов. Эта возможность основана на том, что гуттаперча не изменяется в холодной воде, в то время как сырая глина водой вымывается.

Для отделения гуттаперчевой формы от оригинала, ее погружают на несколько секунд в горячую воду.

После отделения от парашенного оригинала гуттаперча может быть снова использована для формования. Она не теряет своих свойств при многократном использовании.

Формы из стекла

Для некоторых целей, например для получения рефлекторов, формы конструируют из стекла (рис. 3). Поверхность стекла очень гладкая и ее можно обрабатывать с высокой оптической точностью.

При работе со стеклом необходимо соблюдать ряд предосторожностей. Нарастивание металла на стеклянные формы необходимо вести в электролите с низкой концентрацией металла и в условиях, когда внутренние напряжения в

осаждаемом металле минимальны, иначе стекло может трескаться. Следует избегать резких перепадов температур и любых видов напряжений, которые могут вызывать трещины в стекле. Необходимо следить за тем, чтобы стекло было свободно от внутренних недостатков и пороков, так как осадок металла может прорасти в них и вызвать растрескивание и разрушение формы. Отделение металлического осадка от стеклянной формы осуществляют путем осторожного постепенного нагревания в воде.



Рис. 3. Форма из стекла

Формы, изготовленные с помощью фотографии

Перевести плоское фотографическое изображение в рельефное, пригодное для гальванопластического изображения, можно разными способами. Из них мы рассмотрим два, наиболее часто применяемые в промышленности.

Первый способ основан на способности хромированного желатина набухать в холодной воде в различной степени в зависимости от степени освещения.

Известно, что чистый желатин способен набухать в холодной и растворяться в теплой воде. Если к нему добавить двуххромовокислый калий и подвергнуть его воздействию света, то освещенные участки теряют эту способность, в то время как неосвещенные полностью ее сохраняют.

Для получения формы на стеклянную или металлическую пластину наносят светочувствительную эмульсию следующего состава:

Фотожелатин	75 г
Калий двуххромовокислый	10 „
Серебро азотнокислое	5 „
Калий иодистый	2,5 „
Кислота уксусная	2,5 мл
Вода дистиллированная	1 л

Эмульсию готовят следующим образом: сначала желатину дают набухать в воде, затем нагревают на водяной бане до полного растворения, прибавляют остальные составные части, растворенные в небольшом количестве воды, доводят объем до литра и фильтруют.

Пластины, покрытые эмульсией, приобретают светочувствительность после высыхания, поэтому сушку ведут в темной комнате, сначала 3—4 часа при температуре 35—40°, а затем еще несколько часов при комнатной температуре. Затем на пластину накладывают негатив или позитив (в зависимости от того, какие части копируемого изображения хотят получить выпуклыми) и освещают сильной лампой или рассеянным дневным светом.

Время освещения (экспозиция) определяется опытным путем и выбирается так, чтобы все детали изображения получились отчетливыми.

Проявляют изображение в смеси воды с небольшим количеством спирта. Спирт в количестве до 10% добавляется для уменьшения скорости проявления.

При проявлении в воде неосвещенные места хромированного желатина набухают сильнее, а освещенные слабее, вследствие чего образуется рельеф. Чем медленнее проявляется изображение, тем глубже получается рельеф. От продолжитель-

ности проявления в значительной степени зависит упругость и прочность рельефа.

По окончании проявления полученный рельеф фиксируют дублированием в 5-процентном растворе тапнина и затем сушат.

Гальванопластическую копию получают, либо непосредственно наращивая металл на полученный рельеф после предварительного нанесения на него проводящего слоя, либо через промежуточную восковую копию, снятую с желатинового рельефа.

По второму способу рельефное изображение получают фототравлением или наращиванием.

Принцип фототравления состоит в следующем. Изображение путем светокопирования через негатив переводят на светочувствительную эмульсию, предварительно нанесенную на металл, а затем проявляют. При проявлении те участки светочувствительной эмульсии, которые не подвергались действию света (темные места негатива), под воздействием теплой воды легко набухают и удаляются с металла, а засвеченные участки (светлые места негатива) остаются на металле. Оставшуюся эмульсию обрабатывают для придания ей кислотостойкости, после чего изображение травят в соответствующих растворах химическим или электрохимическим путем.

Вместо травления можно применять наращивание металла на участке, свободном от эмульсии. При этом также получается рельефное изображение.

Для приготовления светочувствительной эмульсии, применяемой при фототравлении, предложено множество рецептов, из которых в качестве примера приводим следующий:

Яичный белок	100 мл
Аммоний двуххромовокислый	12 г
Аммиак 25-процентный	30—40 капель
Вода дистиллированная	1 л

Для приготовления эмульсии белок отделяют от желтка, взбивают, дают отстояться в течение нескольких часов, фильтруют через марлю, доливают воду и прибавляют предварительно растворенный двуххромовокислый аммоний. Аммиак прибавляют до исчезновения муты и приобретения раствором соломенно-желтого цвета.

Полученный состав хорошо перемешивают и фильтруют через предварительно смоченную гигроскопическую вату.

Эмульсию наносят на отполированную и обезжиренную поверхность металла на центрифуге последовательно в два-три слоя. Последующий слой наносится после высыхания предыдущего. Затем производят светокопирование. На эмульсию накладывают негатив и освещают сильной лампой.

Время экспонирования подбирают опытным путем.

На засвеченную через негатив эмульсию наносят резиновым валиком предварительно раскатанную тонким слоем на литографском камне краску следующего состава (в процентах):

Сажа газовая	40
Олифа слабая	56,5
Олеиновая кислота	0,5
Стеарин	2,0
Стеарат алюминия	1,0

Для проявления рисунка закатанную краской копию опускают в кювету с водой. Участки белкового слоя на пластине, лежащие под плотными частями негатива и, следовательно, не задубленные светом, при легком протирании ватным тампоном растворяются и вместе с краской отстают от пластины. Полное проявление наступает через 5—10 минут.

Затем пластины промывают, высушивают при температуре 50° и при этой же температуре запудривают тонким асфальтовым порошком. От степени дисперсности асфальта зависит четкость границ линий изображения, так как именно асфальт предохраняет в дальнейшем металл при травлении.

Избыток асфальтового порошка смывают водой, пластину высушивают и нагревают до оплавления асфальтового слоя, устойчивого при дальнейших операциях. Оплавленную копию осматривают через лупу и асфальтовым лаком изолируют поврежденные места изображения.

Травление копий можно осуществить как химическим, так и электрохимическим путем до получения рельефа необходимой глубины. Тыловую сторону пластин защищают при травлении асфальтовым лаком или нитролаком.

В зависимости от металла для травления применяют различные растворы. Так, например, для химического травления латуни и меди пользуются 90-процентным раствором хлорного железа.

Образующийся при травлении осадок удаляют раствором следующего состава:

Аммоний двуххромовокислый	60 г
Кислота серная концентрированная	60 „
Вода	1 л

Электрохимическое травление меди и латуни ведут в растворе следующего состава:

Ангидрид хромовый	300 г
Аммоний сернокислый	100 „
Вода	1 л

Режим работы:

плотность тока	10 а/дм ²
температура	18—20°

Для электрохимического травления алюминия П. Н. Петров предложил [7] электролит следующего состава:

Кислота ортофосфорная	300—600 г
Натрий хлористый	50—100 „
Вода	до 1 л
Режим работы:	
плотность тока	10 а/дм ²
температура	25—40°
перемешивание	сжатым воздухом

По окончании травления пластины промывают, асфальт и нитролак удаляют соответствующими растворителями, и форма готова для гальванопластического воспроизведения.

При изготовлении форм фотографическим путем лучше получаются штриховые изображения, чем полутонные. Фотографическое изготовление форм удобно тем, что копируемое изображение можно увеличить или уменьшить до необходимой величины. Этот способ позволяет получать изображения высокой точности с четкими границами линий и широко применяется при гальванопластическом изготовлении тонких медных сеток с большим количеством отверстий.

Подготовка неметаллических форм к нанесению проводящего слоя

Подготовка форм к нанесению проводящего слоя сводится обычно к следующим операциям. Во всех без исключения случаях поверхность форм должна быть тщательно очищена и обезжирена. Если формы приготовлены из гигроскопических материалов, их необходимо сделать водонепроницаемыми. При необходимости получить прочное сцепление металла с непроводником нужно искусственно создать шероховатость для увеличения поверхности сцепления.

Если проводящий слой наносят путем восстановления серебра из водных растворов, поверхность предварительно обрабатывают двуххлористым оловом.

При нанесении проводящего слоя путем восстановления меди поверхность после обработки двуххлористым оловом обрабатывают в разбавленном растворе соли благородного металла.

Ниже описаны способы подготовки форм к нанесению проводящего слоя.

Очистка и обезжиривание

Поверхность непроводника перед нанесением проводящего слоя обычно должна быть тщательно очищена и обезжирена. В зависимости от материала, на который наносится покрытие, способа нанесения проводящего слоя и назначения покрытия (получение копии или металлизация прочно пристающим слоем) меняются способы очистки.

Так, например, в тех случаях, когда проводящий слой наносят путем графитирования, применения металлических порошков, вакуумкатодного распыления или испарения металла в вакууме, нужно получить чистую и в то же время сухую поверхность подложки.

При нанесении проводящего слоя путем химического восстановления серебра, меди, золота и т. п. из водных растворов требуется, чтобы поверхность была чистой и полностью смачивалась водой.

Восковые сплавы и материалы, пропитанные воском, перед нанесением токопроводящего слоя обычно очищают мягкими волосяными щетками из верблюжьей шерсти. Если нанесение проводящего слоя осуществляется серебрением, меднением и т. п., поверхность воскового сплава обрабатывают в растворах двуххлористого олова.

Стекло, фарфор, кварц, пластмассы, металлы и тому подобные материалы перед нанесением проводящего или разделительного слоя обязательно обезжиривают. Обезжиривание поверхности может быть произведено в органических растворителях или растворах щелочей (не разрушающих материал детали) путем обработки суспензиями глин, обработки щетками с венской известью, щелочным раствором контакта Петрова, электрохимически и т. д. Критерием полноты обезжиривания является полная смачиваемость поверхности водой после декапирования.

Поверхность лаков перед серебрением обезжиривают обычным путем и обрабатывают двуххлористым оловом. Перед покрытием в вакууме поверхность лаков очищают сжатым воздухом или пылесосом. Чистить ее щетками нельзя, так как при этом поверхность лака электризуется.

Если требуется особенно хорошее сцепление металлического покрытия с подложкой, например стеклом или фарфором, сухая очистка достигается путем обработки поверхности пламенем горелки. Было установлено [8], что пленки из алюминия, полученные испарением его в вакууме, настолько плотно пристаю к участкам, очищенным пламенем, что их нельзя удалить, даже стирая кожаным тампоном, в то время как тампон легко удаляет алюминий с участков, на которые пламя не попало.

Практически, при металлизации в вакууме, проще всего окончательно очистить поверхность стекла, подвергая его до помещения в вакуум действию искрового разряда от электрода при атмосферном давлении или воздействию тлеющего разряда в камере для металлизации в то время, когда происходит ее откачивание, но вакуум еще не достигнут.

При очистке поверхности гидрофобных пластмасс органическими растворителями необходимо применение смачивающих веществ, например некаля, чтобы сделать возможной обработку этих пластмасс водными растворами.

По подготовке алюминия и его сплавов к наращиванию существует обширная литература. Главное требование при выполнении этой операции — удаление окисной пленки и по возможности выделение на поверхности в процессе подготовки пленки другого, менее активного металла.

А. М. Гинберг рекомендует [4] после тщательного обезжиривания химическим или электрохимическим способом обрабатывать алюминий и его сплавы следующими способами:

а) алюминий травить в смеси соляной и плавиковой кислот с последующим погружением в раствор для контактного выделения никеля;

б) силумин (АЛ2) оксидировать в щавелевой или серной кислоте в течение 30—45 секунд с последующим щелочным травлением и кратковременным погружением в раствор соляной и плавиковой кислот с добавлением хлористого никеля;

в) дуралюминий (Д7) оксидировать анодно в щавелевой, хромовой или серной кислотах в течение 1—1,5 минуты с последующим травлением в щелочных растворах и погружением в раствор для контактного выделения никеля.

Пропитывание

Формы, изготовленные из материалов, способных адсорбировать воду или разрушаться в растворах кислот (картон, гипс, животные и растительные ткани), необходимо перед металлизацией сделать водонепроницаемыми. Для этого формы пропитывают чистым пчелиным воском или расплавленными восковыми составами с температурой плавления 50—125°. Перед пропитыванием форма должна быть хорошо высушена при медленном равномерном повышении температуры до 60° в сушильном шкафу или сушилке в течение нескольких часов. Сухой материал быстрее пропитывается и не дает трещин. Перед погружением в пропиточный состав формы нагревают до температуры расплавленного состава. Если форма нагрета недостаточно, она не пропитывается в глубину. Обработку в

пропиточном составе ведут до прекращения выделения пузырьков воздуха (воск, впитываясь в поры материала, вытесняет воздух). Обычно достаточно выдержать форму в пропитывающем составе при температуре 60—80° в течение 1,5—2 часов. Для пропитывания рекомендуются восковые композиции, имеющие невысокую температуру плавления, не взаимодействующие с электролитом и обладающие прочным сцеплением с проводящим слоем.

Для пропитывания можно пользоваться чистым пчелиным воском, а также его сплавами с парафином, стеарином, церезином и канифолью [9].

Нагрев пропиточных составов во избежание их вспышки нужно вести на водяной или песчаной бане.

По окончании пропитывания формы извлекают из горячего пропиточного состава, дают стечь остаткам сплава и оставляют остывать в таком положении, чтобы копируемое изображение было обращено кверху.

В тех случаях, когда размеры формы настолько велики, что горячая пропитка вызывает затруднения, гигроскопичность форм устраняют нанесением защитных пленок из лака или олифы. Для этой цели применяют нитролаки, а также бутварно-формальдегидные лаки БФ-2 и БФ-4. Лак должен быть достаточно разведен, чтобы его можно было наносить путем распыления или кистью. Лакирование повторяют несколько раз, чтобы закрыть все поры, так как в противном случае материал будет разрушаться в электролите. Каждый последующий слой лака наносят только после высыхания предыдущего. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы на поверхности не получалось затеков лака; весь лак должен впитаться в материал формы. Когда форма пропитывается олифой, необходимо сушку производить в термостате при температуре, достаточно высокой для полимеризации олифы.

Животные ткани перед пропиткой водонепроницаемыми веществами обрабатывают для предотвращения гниения в растворах двухлористой ртути (концентрация 15 г/л).

Улучшение сцепления

Если нужно получить прочное сцепление электроосажденного металла с непроводником, следует как можно больше увеличивать (развивать) поверхность сцепления, для чего при конструировании деталей, предназначенных к металлизации, предусматривать отсутствие гладких поверхностей и возможность создания замков за счет дополнительных отверстий, закраин, ребер и т. п.

Кроме того, для улучшения сцепления производят деглазуирование поверхности или, если это возможно, искусственно

создают шероховатость и пористость в поверхностном слое изделия. Шероховатость можно сообщить поверхности либо механическим путем, либо соответствующей химической обработкой (растворением, травлением).

Механические способы обработки — обдирка, шлифование, крацование, голтование, пескоструйная обработка — достаточно подробно описаны в любом руководстве по гальваностегии.

Химическая обработка значительно изменяется в зависимости от обрабатываемого материала.

Стекло, фарфор, фаянс, кварц обрабатывают плавиковой кислотой. Продолжительность травления обратно пропорциональна концентрации кислоты.

Пластмассы обрабатывают в различных растворителях в зависимости от типа пластика. Различные типы пластмасс нельзя обрабатывать одним и тем же способом. Химикаты, применяемые для одного типа пластмасс, могут вызвать растрескивание и даже разрушение другой пластмассы.

Фенольноальдегидные смолы можно обрабатывать этиловым спиртом, дихлорэтаном, ацетоном, эфиры целлюлозы — ацетоном и дихлорэтаном (для эфиров целлюлозы запатентован раствор двуххромовокислого калия в серной кислоте). Для обработки мочевиновых и казеиновых пластиков был предложен раствор гидрохинона. Кроме того, казеиновые пластики можно обрабатывать в воде.

Для полимеризационных смол (полихлорвинил, винилацетат и т. п.) применяют ацетон, дихлорэтан, хлорбензол, циклогексанол. Акрилаты обрабатывают в спирте, ацетоне, бензоле, стирол — в бензоле. Аминопласты обрабатывают погружением сначала в 10-процентный раствор соляной кислоты, а затем последовательно на 15 минут — в 1-процентный раствор железозалюминиевых квасцов при температуре 90° и на 3 минуты — в 2-процентный раствор медного купороса при 30°.

Изредка, с осторожностью, можно применять обычные электролиты для блестящего травления или концентрированные растворы щелочей. В этих случаях необходима особая тщательная последующая промывка.

Обработка двуххлористым оловом

В случаях, когда проводящий слой наносится путем восстановления серебра или меди из водных растворов, чрезвычайно важное значение имеет физико-химическое состояние поверхности, обусловленное ее предварительной обработкой.

Обычно поверхность обрабатывают в растворе двуххлористого олова. Этот процесс иногда называют «грунтовкой» или

сенсibilизацией поверхности. Рекомендуемые в разных рецептах различные концентрации хлористого олова колеблются от десятых долей грамма до десятков граммов на литр. Обработка производится либо простым погружением в раствор, либо легким натирающим щеточкой или кисточкой в растворе.

После сенсibilизации следуют тщательная промывка и немедленное серебрение. Очень важно хорошо отмыть хлористое олово, так как иначе на серебряном покрытии могут образоваться пятна. Не следует бояться, что слишком тщательная промывка удалит все хлористое олово, так как оно очень сильно адсорбируется поверхностью.

Влияние хлористого олова на процесс серебрения объяснялось весьма различно. Однако нет сомнения в том, что оно влияет на скорость серебрения и улучшает адгезию.

Вначале объясняли действие двуххлористого олова обменом с ионами, входящими в состав стекла, вследствие чего на поверхности фиксируются ионы двухвалентного олова, действующие каталитически на процесс серебрения. Предполагали также, что при обработке двуххлористым оловом на поверхности стекла образуется силикат олова, способствующий быстрому появлению серебряного покрытия.

Маккиа [10] опровергает оба эти мнения, основываясь на том, что получил эффект действия двуххлористого олова при серебрении нестеклянных поверхностей. Маккиа изучал серебрение целлюлоида, дерева и галалита с обработкой хлористым оловом и без нее. Он отмечал время, необходимое для образования пленки, и определял адгезию пленки посредством специально сконструированного склерометра. Результаты показывают, что погружение образцов на 20 секунд в разбавленный раствор хлористого олова значительно снижает время серебрения и повышает адгезию пленки. Кроме экспериментов с разбавленными растворами хлористого олова (1 часть хлористого олова на 1500 частей воды), Маккиа провел опыты с 5-процентным раствором хлористого олова, подщелоченным едким натром. В том и другом случае были получены одинаковые результаты.

Действие хлористого олова, по Маккиа, основано на гидролизе его в водном растворе (увеличивающемся с разбавлением раствора) на коллоидальный гидрозоль гидроокиси олова, который по соприкосновении с поверхностью, подлежащей серебрению, быстро превращается в хорошо пристающий гидроксид.

Если это так, то можно предположить, что должны быть и другие вещества, которые дают тот же эффект.

Вартенберг [10] подтвердил это предположение, доказав, что существуют другие коллоиды, действующие подобно хлористому олову.

ристому олову, и расположил их в ряд по степени воздействия на скорость серебрения. Эти соединения приведены в табл. 6.

Таблица 6

Соединения, пригодные для сенсibilизации	
Название химических веществ	Рекомендуемая концентрация, %
Хлористое олово	0,1
Оксид титана	0,1
Щелочная окись олова	0,1
Оксид циркония	0,2
Оксид тория	0,1
Нитрат тория	0,1
Нитрат циркония	0,004
Синий метиленовый	0,5
Кислая окись олова	0,3
Хлористый титан	0,02

Т. Т. Нейман и Б. Н. Москвин [10] проверили ряд Вартенберга. Они установили, что только при обработке поверхности раствором двуххлористого олова вначале образуется тонкий слой серебра синего цвета (подложка). При всех остальных обработках первоначальный слой имеет желто-коричневый цвет. Нейман и Москвин предположили, что цвет первичного зеркального слоя обусловлен его структурой. Синяя подложка свидетельствует о более уплотненной структуре, а желтая и коричневая — об увеличении расстояния между частицами серебра, т. е. о менее уплотненном слое.

В микроскопе при увеличении в 360 раз на первичном слое синего цвета не обнаруживается кристаллическая структура, в то время как на желтом слое отчетливо видны отдельные кристаллы серебра. Таким образом, Нейман и Москвин установили, что лучше всего действует двуххлористое олово. Они предполагают, что эффект обусловлен восстановительными свойствами ионов двухвалентного олова, которое адсорбируется поверхностью и, восстанавливая окисл серебра, способствует быстрому образованию проводящего слоя. Иными словами, действие двуххлористого олова обусловлено величиной адсорбционного потенциала, который получает поверх-

ность при такой обработке. В первый момент на поверхности осаждается атомарный слой серебра (подложка), в дальнейшем происходит отложение серебра на металлической подложке. Структура подложки определяет структуру и качество проводящего слоя.

Помимо хлористого олова, для обработки поверхности перед серебрением применяются и другие составы, например:

1. Хлористое олово	10 г
Соляная кислота (концентрированная)	40 мл
Вода	1 л
2. Хлористое олово	10 г
Спирт этиловый	1 л
3. Сернокислородное олово	25—40 г
Серная кислота (концентрированная)	5—20 мл
Спирт этиловый	150—250 мл
Хинон	5—15 г
Вода	600—1000 мл
4. Борфтористоводородное олово	15—20 г
Борфтористс-водородная кислота (42%)	250 мл
Вода	1 л
5. Двухромовокислый калий	15 г
Серная кислота (концентрированная)	100 мл
Вода	25—30 мл

По данным Холлса, соляная кислота добавляется к раствору хлористого олова для уменьшения времени обработки. Достаточно добавить столько соляной кислоты, чтобы раствор стал прозрачным, и время обработки в таком растворе уменьшится до 1 минуты.

Проверка показала, что для таких материалов, как воск, лаки и пластмассы, время обработки не уменьшается. Но если обработку ведут в растворах хлористого олова без соляной кислоты, то частички соли прилипают к материалу форм и их потом трудно отмыть, поэтому лучше работать с соляной кислотой, добавляя ее в таком количестве, чтобы хлористое олово полностью растворилось.

Активирование

При нанесении проводящего слоя путем восстановления меди из водных растворов ее солей, после обработки двухлористым оловом требуется дополнительное «активирование» поверхности в сильно разбавленных растворах солей благородных металлов.

Рекомендуется обработка либо в растворе хлороплатиновой кислоты (концентрация 0,3 г/л), либо в растворе хлористого золота (0,1 г/л), либо в растворе азотнокислого серебра (10 г/л). Эта операция очень важна и успешное проведение восстановления меди зависит от правильности ее проведения.

Повидимому платина, золото и серебро даже в ничтожных количествах каталитически действуют на образование металлической меди. После этой операции детали не промывают, а переносят непосредственно в ванночку для восстановления меди.

Глава III

НАНЕСЕНИЕ ПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ

Характеристика способов нанесения проводящего слоя

Для того чтобы на непроводник можно было осадить металлы электролизом, на него необходимо предварительно нанести проводящий слой. В качестве проводящего слоя могут служить тонкие пленки графита, металлов или соединений металлов.

Для нанесения проводящего слоя на непроводники применяются различные способы, которые можно классифицировать следующим образом:

- 1) механическое нанесение проводящего слоя (например, графитирование и покрытие металлическими порошками);

- 2) химическое нанесение проводящего слоя (например, химическое восстановление металлов из водных растворов их соединений или получение пленок соединений металла в результате химической реакции); этим способом можно получить пленки серебра, меди, золота, платины, никеля, кобальта, сурьмы, сернистых соединений металлов и т. п.;

- 3) термическое восстановление металлов из их соединений (например, термическое восстановление металлов из газовой фазы и нанесение паст с последующим вжиганием);

- 4) вакуумное нанесение металлов (например, катодное распыление и испарение в вакууме);

- 5) пневматическое нанесение металлов.

Каждый из этих способов имеет свою область применения, свои достоинства и недостатки, суммированные в табл. 7.

Таблица 7

Характеристика способов нанесения проводящего слоя

Характеристика	Способы нанесения проводящего слоя								
	Механический		Химический			Термический		Вакуумный	Пневматический
	графитирование	напыление металлических порошков	получение пленок серебра	получение пленок меди	получение плёнок золота, платины, никеля, кобальта и др.	восстановление из газовой фазы	нанесение паст с последующим вжиганием	катодное распыление в вакууме	распыление металла с помощью пистолета
Низкая стоимость .	+	+	+	+	-	-	-	-	-
Необходимость специального оборудования	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Ядовитость	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Взрывоопасность .	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Отсутствие загрязнения воздуха и помех	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Пригодность для точных работ	-	-	+	+	+	-	+	+	+
Возможность покрывать крупные формы	+	+	-	-	-	-	-	-	-

В дополнение можно сказать, что механическое нанесение проводящего слоя является наиболее простым и дешевым способом. Оно не требует сложного оборудования и квалифицированного персонала. Этим способом целесообразно наносить проводящий слой на крупные формы, которые трудно покрывать иначе. В то же время этот способ можно применять только для неотчетливых работ, так как при механическом нанесении возможно искажение рельефа, особенно, если форма изготовлена из мягкого материала. Работа выполняется вручную, требует много времени и связана с загрязнением воздуха и помещений. Механически нанесенный проводящий слой обладает недостаточно высокой электропроводностью и недостаточной адгезией к некоторым материалам, из которых готовят формы.

Химически нанесенные пленки обладают высокой электропроводностью (что в дальнейшем позволяет вести затяжку при высоких плотностях тока), быстро и просто готовятся, достаточно прочны и хорошо сцепляются с непроводником. При химическом нанесении проводящего слоя необходима особая чистота и тщательность в работе, так как эти пленки очень чувствительны к загрязнениям обрабатываемой поверхности. К недостаткам химического серебрения следует отнести взрывоопасность растворов и необходимость принятия мер по устранению образования на поверхности шлама, который может привести к последующему шероховатому покрытию. При химическом меднении эти недостатки отсутствуют. Кроме того, основные химикаты, из которых осаждается медь, значительно дешевле, чем азотнокислое серебро, и толщина медной пленки больше, чем серебряной. Химическое меднение особенно рекомендуется при металлизации пластмасс, так как адгезия медной пленки к пластмассам значительно выше, чем адгезия серебряной.

Термическое восстановление металлов из их соединений применяется тогда, когда необходимо получить исключительно плотное соединение металла с непроводником. При использовании паст с последующим вжиганием можно покрывать не только всю поверхность сплошь, но и частично, по заданному рисунку или чертежу. Термическое восстановление более сложный процесс, чем описанные выше механический и химический процессы, и требует специального оборудования и квалифицированной рабочей силы.

Самым существенным недостатком способа термического восстановления из газовой фазы является ядовитость применяемых веществ.

Вакуумное нанесение проводящего слоя, так же как и предыдущий процесс, требует специальной аппаратуры и квалифицированной рабочей силы. Нанесение металлов в вакууме — процесс относительно дорогой. Его применяют для изготовле-

ния наиболее сложных и точных изделий. Этим способом можно получать очень тонкие сплошные пленки, наносить на поверхность такие металлы, которые нельзя нанести никаким иным путем, и покрывать металлом такие материалы, которые нельзя покрывать иначе, так как они не выдерживают высокой температуры или химически реагируют с растворами. Этим способом можно наносить сплавы и такие элементы, как теллур, силиций и селен, наносить один на другой металлы, далеко отстоящие в ряду напряжений, например, золото на алюминий или магний.

Пневматическое распыление металла дает грубые шероховатые пленки и в гальванопластике применяется не для нанесения собственно проводящего слоя, а как прямой способ металлизации непроводников.

Механическое нанесение проводящего слоя

Графитирование

Графитирование — один из самых старых способов нанесения проводящего слоя. В современной гальванопластике проводящий слой из графита используют главным образом при воспроизведении скульптур, барельефов и других изделий, не требующих прецизионной точности.

Графит, предназначенный для нанесения проводящего слоя, необходимо предварительно обработать с целью удаления примесей. Прежде всего его измельчают в фарфоровой шаровой мельнице или фарфоровой ступке. Затем очищают от примесей силикатов и окислов железа последовательной обработкой в серной и соляной кислотах и едком натре. После тщательной промывки графит сушат и просеивают через сито с числом отверстий не менее 400 на 1 см².

Сильно измельченный графит не дает такой хорошей проводящей поверхности, как графит с несколько более крупными частицами. Для получения удовлетворительного покрытия частички графита не должны быть чрезмерно малыми. Это объясняется тем, что пленка графита не является сплошной, а состоит из отдельных частиц, между которыми нет достаточно хорошего контакта. Порошки с более крупными частицами при последующем меднении затягиваются быстрее благодаря меньшему количеству контактов между отдельными частицами.

Применение графита основано на его способности «смазывать» поверхность. Это явление объясняется микроскопическим чешуйчатым строением графита. Каждое зерно графита раскалывается на мельчайшие чешуйки, у которых толщина очень мала по сравнению с другими размерами. Чешуйки эти плотно притираются к поверхности тончайшим слоем.

Сухой графит наносят на поверхность волосистой кисточкой или ватным тампоном и тщательно растирают до появления металлического блеска. Кисти для нанесения графита должны быть достаточно мягкими, чтобы не повредить формы, и достаточно жесткими, чтобы вогнать чешуйки графита во все углубления рельефа. Рекомендуются колонковые кисти, причем необходимо следить, чтобы они были чистыми (не жирными) и сухими.

Сухое графитирование — очень пыльная и продолжительная операция. Поэтому было предложено наносить графит, как краску, в виде водной суспензии (200—300 г/л). Суспензии графита можно готовить не только с водой, но и с каким-либо растворителем, например ацетоном. При графитировании пластмасс готовят суспензии графита с растворителем для данной пластмассы. Но этот способ дает менее удовлетворительные результаты, так как при его применении получается меньшая точность воспроизведения вследствие того, что мельчайшие детали рельефа замазываются графитом.

Были сделаны измерения толщины графитовой пленки путем определения привеса после нанесения графита на определенную поверхность. Приняв удельный вес графита равным 2,2, нашли, что при сухом графитировании средняя толщина пленки равна 0,5 микрона, а при мокром — только 0,25 микрона. Установлено также, что каждая данная поверхность может удерживать только определенное количество графита, поэтому графитировать больше определенного времени бесполезно.

Недостатком графита является его значительное удельное сопротивление. По данным Ю. В. Баймакова [11], сопротивление графитового проводящего слоя колеблется от 350 до 2000 ом.

Электропроводность графитовой пленки и скорость покрытия ее металлом зависят от степени чистоты графита (содержания в нем углерода) и размера частиц. Графит должен содержать не менее 92% углерода.

Следует иметь в виду, что сопротивление проводящего слоя из графита зависит не только от свойств графита, но и от искусства графитировщика. При небрежном графитировании сопротивление проводящего слоя может значительно увеличиться. Особое внимание следует обращать на покрытие углублений.

Предложено несколько способов увеличения электропроводности графитного проводящего слоя, например:

а) к графиту добавляют металлические порошки — бронзовые или медные; перед добавлением эти порошки должны быть обезжирены, декапированы, промыты и высушены;

б) заливают графитированную поверхность 20-процентным раствором медного купороса, затем на поверхность насыпают

мелкоразмолотые просеянные железные опилки; при этом на графите осаждается слой меди;

в) применяют «серебряный» или «золотой» графит; для этого графит смешивают с солями серебра или золота, способными разлагаться с выделением соответствующего металла, например смешивают 150 г азотнокислого серебра с 1 кг графита и прокаливают;

г) применяют химическое серебрение графита.

Графитирование применяется не только для нанесения первоначального проводящего слоя, но и для исправления незатянувшихся участков формы. В таких случаях поступают следующим образом: незатянувшуюся форму вынимают из электролита, промывают слабой струей воды и высушивают. Затем осторожно графитируют незатянувшиеся места мягкой кистью. При подграфитировании нельзя пользоваться ватным тампоном, так как отдельные волокна могут задержаться на краях металла и вызвать шероховатость при последующем наращивании.

По окончании графитирования поверхность необходимо тщательно обдуть струей воздуха для удаления не связанного с поверхностью графита.

Графит плохо смачивается водой. Поэтому перед завешиванием формы в ванну для затяжки медью или никелем графитированную поверхность смачивают смесью разбавленного спирта с электролитом. Графитированную поверхность нельзя затягивать в цианистых электролитах вследствие недостаточной электропроводности.

Нанесение металлических порошков

Часто вместо графита для нанесения проводящего слоя применяют металлические порошки. Металлические порошки, имеющиеся в продаже, представляют собой очень мелко измельченный металл и могут состоять либо из чистой меди, либо из медных сплавов — латуни или бронзы.

Бронзовый порошок может быть нанесен кистью непосредственно на воск или на другую липкую поверхность точно таким же путем, как графит; кроме того, его можно наносить в виде смеси с разбавленным целлюлозным лаком. Обычно для этой цели применяют смесь из одной части лака с пятью частями растворителя.

Бронзовый порошок смешивается с разбавленным лаком, как обычная порошкообразная краска, и полученная смесь наносится на поверхность кистью или пульверизатором.

Медный порошок 300 г

Разбавленный нитроцеллюлозный лак 1 л

Для получения лучших результатов рекомендуется, до того как поверхность лака с бронзовым порошком окончательно затвердеет, нанести на нее кистью еще один слой сухого бронзового порошка. Так как имеющийся в продаже бронзовый порошок может быть зажирен или окислен, его необходимо обезжирить, промыв в каком-либо растворителе (эфире, четыреххлористом углеороде или дихлорэтане), затем декапировать в растворе серной кислоты, промыть и высушить.

Хотя металлические порошки лучше проводят ток, чем графит, все же их проводимость оставляет желать лучшего. Для улучшения проводимости поверхность, покрытую металлическим порошком, серебруют в растворе следующего состава:

Азотнокислое серебро	6 г
Цианистый натрий	30 ..
Вода дистиллированная	1 л

При этом поверхность медных частичек покрывается серебром, что увеличивает их проводимость, однако проводимость всей поверхности может быть еще увеличена путем восстановления на ней серебра. Для этого готовят два раствора: раствор пирогалловой кислоты с лимонной кислотой и раствор азотнокислого серебра. Эти два раствора смешивают и немедленно наливают на поверхность, которая ранее была посеребрена раствором цианистого серебра, как описано выше.

Металлические порошки хуже пристаю к поверхности, чем графит. Они не смазывают поверхность, а приклеиваются к ней; кроме того, это более грубый материал, скрадывающий детали рельефа.

В табл. 8 приведены примерные составы металлических порошков.

Таблица 8

Примерные составы металлических порошков

№ сплава	Состав сплава, %			Ц в е т
	медь	цинк	алюминий	
1	92	6	2	Бледнозолотой
2	90	9,25	0,75	Яркий соломенно-желтый
3	77	22	1	Яркий темнозолотой
4	68,25	31	0,75	Зеленовато-золотой

Химическое нанесение проводящего слоя

В настоящее время разработаны способы химического восстановления металлов из их соединений для получения пленок серебра, меди, золота, платины, никеля, кобальта и сурьмы. Кроме того, химическим путем готовят пленки сернистого свинца, сернистого серебра и т. п.

Не все эти пленки используются в гальванопластике в равной степени. Наиболее широко применяются пленки серебра. Пленки меди рекомендуется наносить на пластмассы. Остальными пленками пользуются в тех случаях, когда к проводящему слою предъявляют дополнительные требования. Например, проводящий слой из платины наносят тогда, когда требуются пленки металла высокой чистоты, электропроводности и стойкости к агрессивным воздействиям, проводящий слой из никеля или кобальта, когда необходимо, чтобы пленки металла обладали магнитными свойствами и т. д. Ниже описаны способы получения пленок отдельных металлов и их соединений.

Получение пленок серебра

Способы получения пленок серебра были разработаны в 1835 г. С тех пор не проходило и года без предложения нового рецепта серебрения.

По серебрению существует обширная техническая литература и множество эмпирически установленных рецептов.

При всем разнообразии рецептов можно заметить, что основные различия наблюдаются главным образом в природе применяемого восстановителя и в соотношении компонентов серебрующих растворов.

Систематические исследования процесса серебрения и его научное обоснование были проведены в Советском Союзе группой ученых в составе В. М. Винокурова, Е. А. Сергеева, Б. Н. Москвина, М. Л. Захарьевской, А. Л. Шакиной, Т. Т. Неймана и А. А. Валова под руководством академика И. В. Гребенщикова.

В основе современного процесса химического серебрения лежит реакция восстановления серебра из его соединений. Обычно для реакции берут азотнокислое серебро или комплексную соль $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$.

В качестве восстановителей применяют органические соединения, в большинстве случаев содержащие альдегидную группу, хотя используют и другие вещества, например, сегнетову соль. Наиболее часто применяются формальдегид, глюкоза, молочный сахар и другие моносахариды, сегнетова соль, пирогаллол и т. д.

В процессе серебрения серебро восстанавливается частично на поверхности формы в виде зеркального слоя и частично в виде порошка в растворе.

Предварительная обработка двуххлористым оловом способствует мгновенному образованию на поверхности непроводника центров кристаллизации, на которых в дальнейшем осаждаются частицы серебра, восстановленные в растворе.

Количество серебра, выделяющегося на поверхности, или, иначе, толщина проводящего слоя, будет зависеть от соотношения скоростей реакции восстановления серебра в растворе и диффузии к поверхности ионов серебра и восстановителя.

Выделение серебра в виде зеркальной пленки возможно только при относительно медленном протекании реакции восстановления серебра в растворе. Если скорость образования порошкообразного серебра велика, то количество ионов серебра в растворе будет уменьшаться, и слой серебра получится тонкий. Поэтому сильные восстановители оказываются непригодными для химического серебрения.

Малая скорость восстановления достигается применением органических соединений, не обладающих свойствами восстановителей. В процессе серебрения эти соединения распадаются с образованием новых веществ, которые и являются собственно восстановителями. По В. М. Винокурову [12], действие восстановителей основано на образовании из молекул восстановителя молекул формальдегида или других активных форм альдегидов с двухвалентным ненасыщенным атомом углерода, которые и служат восстанавливающим веществом.

По исследованию Б. Н. Москвина и А. А. Валова [13], увеличение концентрации аммиака замедляет реакцию восстановления, что может быть объяснено уменьшением степени диссоциации аммиачного комплексного соединения.

Б. Н. Москвин и Т. Т. Нейман [14] исследовали влияние температуры на скорость серебрения. Они установили, что при определенных условиях серебрения существует некоторая оптимальная температура, при которой образуются максимальные по толщине пленки серебра.

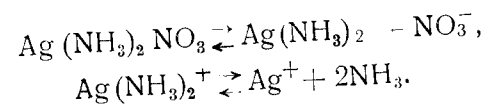
По Винокурову, период индукции и общая продолжительность восстановления резко падают с повышением температуры, а конечная толщина образующегося зеркального слоя с понижением температуры возрастает.

Так как отложение серебра на поверхности непроводника начинается сразу же после смешения компонентов серебрующего раствора, а в объеме раствора выделение серебра задерживается, то чем длительнее эта задержка (происходящая при низких температурах), тем большие количества серебра будут выделяться на поверхности непроводника.

Процесс серебрения в значительной степени зависит от соотношения отдельных компонентов в серебрующем растворе.

Сопоставление рецептов, предложенных для серебрения, показывает довольно значительные пределы изменения концентраций как азотнокислого серебра, так и других составных частей. Так, например, концентрация серебра в различных рецептах меняется в пределах от 0,02 до 0,25 г-мол/л. Сейчас установлено, что применение растворов с концентрацией азотнокислого серебра больше 0,03 г-мол/л дает лишь небольшое увеличение количества серебра, выделяющегося на поверхности, и, следовательно, невыгодно. Концентрацию 0,03 г-мол/л азотнокислого серебра следует считать оптимальной.

В серебрующем растворе происходит диссоциация комплексного аммиачного соединения серебра по уравнению:



Константа скорости реакции определяется:

$$\frac{[\text{Ag}] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]} = K.$$

В процессе серебрения по мере выделения металлического серебра равновесие сдвигается в сторону дальнейшей диссоциации комплексного иона.

Наряду с комплексным ионом серебра в водноаммиачных растворах находится также в виде Ag_2O .

По Кольшноттеру, выделение серебра на поверхности обусловливается исключительно наличием в растворе Ag_2O . Поэтому повышение концентрации Ag_2O должно благоприятно сказываться на процессе серебрения.

Введение в серебрующий раствор щелочи вызывает сложное превращение восстановителя, повышает его восстановительную способность, способствует разрушению аммиачного комплекса и повышает концентрацию Ag_2O в растворе. С увеличением концентрации щелочи количество серебра, выделяющегося на поверхности, возрастает, что объясняется, помимо того, меньшей скоростью образования центров кристаллизации в объеме раствора.

Однако при увеличении концентрации щелочи до 0,4 г-мол/л серебряное покрытие получается плохого качества. Оптимальная концентрация щелочи, по Винокурову [15], равна 0,11 г/л, или 0,2 г-мол/л.

Оптимальная концентрация восстановителя определяется главным образом концентрацией серебра и щелочи в растворе. Применяемые на практике эмпирические рецепты серебрующих растворов имеют концентрации компонентов, далеко от-

ступающие от оптимальных. В табл. 9 указано количество молей AgNO_3 , которое может восстановить один моль глюкозы при данной щелочности раствора.

Таблица 9

Влияние концентрации щелочи на количество восстанавливаемого азотнокислого серебра

Концентрация КОН	Количество молей AgNO_3 , восстанов- ленных одним молем глюкозы
0,025 Н	4,1
0,05 Н	6,6
0,10 Н	9,6
0,20 Н	16,1

Следует иметь в виду, что с увеличением концентрации восстановителя скорость реакции восстановления повышается и количество зеркального серебра уменьшается. В. М. Винокуров и Б. Н. Москвин [16] установили, что при инверсии сахара азотной кислотой свойства восстановителя не одинаковы и зависят от концентрации кислоты; при повышенной концентрации получаемый восстановитель вызывает ускорение процесса восстановления серебра и образование тонкого проводящего слоя.

При инверсии сахара серной или винной кислотами концентрация последних, а также концентрация сахара в инвертируемых растворах не влияет на восстановительные свойства полученных восстановителей. Ввиду этого употребление для инверсии сахара азотной кислоты нежелательно.

Основным фактором, влияющим на процесс выделения серебра на поверхности, является скорость восстановления. Повидимому, при различных скоростях процесса серебрения меняется структура проводящего слоя. Для получения наиболее существуют какие-то средние, наиболее благоприятные, скорости, зависящие от температуры, концентрации компонентов и т. д.

Пленки серебра резко отличаются от обычного серебра, в основном, по электропроводности и механической прочности. Сцепление пленки с поверхностью непроводника не зависит от

толщины пленки, но зависит от состава серебрищего раствора. Наибольшую силу сцепления показывают пленки, полученные с инвертированным сахаром, промежуточное положение занимают пленки с сегнетовой солью и минимальное сцепление — пленки с формалином.

А. А. Валов установил [17], что сила сцепления изменяется в зависимости от способа подготовки поверхности перед серебрением. Сцепление серебра с непроводником сильно повышается при прогреве пленки до определенной температуры, потом падает.

Кольшюттер исследовал электропроводность серебряной пленки и установил, что сопротивление осаждаемого серебра значительно выше сопротивления компактного серебра и что со временем сопротивление постепенно уменьшается, причем этот процесс может быть ускорен различными воздействиями на серебряный слой. Так, при обработке серебряных пленок разбавленными кислотами проводимость увеличивается. Например, при обработке пленки 0,0001 Н раствором азотной кислоты наблюдается максимальное уменьшение сопротивления.

Детали, подготовленные к серебрению, хранятся до серебрения под водой. Нельзя допускать их высыхания, так как при этом неизбежно образуются пятна на слое серебра.

Все реактивы, применяемые для приготовления серебрищих растворов, должны быть химически чистыми. Все растворы должны быть приготовлены на дистиллированной воде. Запасные растворы следует держать в темных бутылках в темном холодном месте, чтобы избежать разложения раствора под влиянием света и тепла. Посуда должна быть чистой. Следует соблюдать осторожность со щелочными серебристыми растворами, так как они взрывоопасны.

Склонность к самопроизвольным взрывам наблюдается у составов, исходящих из аммиачного раствора серебра, способных образовывать гремучее серебро, которое детонирует даже при перемешивании раствора.

Условия образования нитрида серебра в комплексных аммиачных соединениях серебра недостаточно изучены. Полагают, что взрывчатые вещества образуются при концентрации серебра в растворе более 0,35 г-ион/л. Поэтому рекомендуется применять слабые растворы, предохраняя их от солнечного света. Хранение серебрищего раствора более суток непустимо. Остатки неиспользованного серебрищего раствора следует сливать в специальный отстойник, в который добавлять в избытке соляную кислоту для разрушения аммиачного комплекса. Посуду, в которой готовится раствор комплексной соли серебра, нужно сразу после опорожнения ополаскивать водой и промывать разбавленной азотной кислотой. Ни в коем случае нельзя оставлять остатки серебрищего раствора до высыхания в сосуде.

Серебрящий раствор готовится просто, путем добавления маленьких количеств аммиака к азотнокислому серебру до тех пор, пока образующийся осадок вновь не растворится. Рекомендуется небольшой избыток аммиака для предотвращения выделения серебра. Если аммиака слишком мало, то осаждается окись серебра, которая должна быть отфильтрована. Лучшие результаты дает аммиак с удельным весом 0,88—0,90.

Самый процесс серебрения заключается в следующем. Серебрящие растворы, приготовленные по избранному рецепту, быстро смешиваются непосредственно перед серебрением и немедленно выливаются на изделие. Ванночка с изделием во время процесса должна находиться в непрерывном движении. Если нужно получить более толстый слой серебра, серебрение повторяют. Серебро может быть нанесено не только путем погружения формы в раствор, но и распылением раствора. При нанесении серебра распылением растворы смешивают в резервуаре распылительного пистолета. На рис. 4 и 5 представлены схема и внешний вид пистолета для химического серебрения.

Серебряные пленки могут быть «отбелены» путем обработки раствором следующего состава:

Цианистая ртуть	160 г
Цианистый калий	50 ..
Вода	1 л

Как только раствор выливают на серебряную поверхность, немедленно образуется блестящая белая пленка. Для придания отлагаемой пленке более блестящего белого цвета можно промыть стеклянную поверхность до серебрения уксуснокислой или хлористой ртутью.

Ниже приводится ряд рецептов для серебрения, которые отличаются друг от друга применяемыми восстановителями.

1 рецепт (восстановитель—сахар-рафинад)

Раствор соли серебра

Азотнокислое серебро	5 г
Едкое кали	5 „
или едкий натр	3,5 „
Вода дистиллированная	1 л

Восстановитель

Инвертированный сахар	2,5 г
Вода дистиллированная	1 л

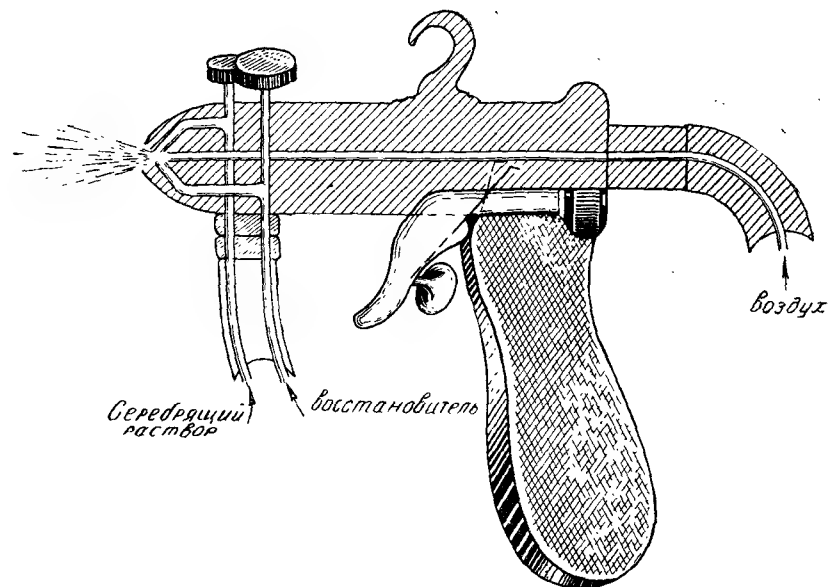


Рис. 4. Схема пистолета для химического серебрения

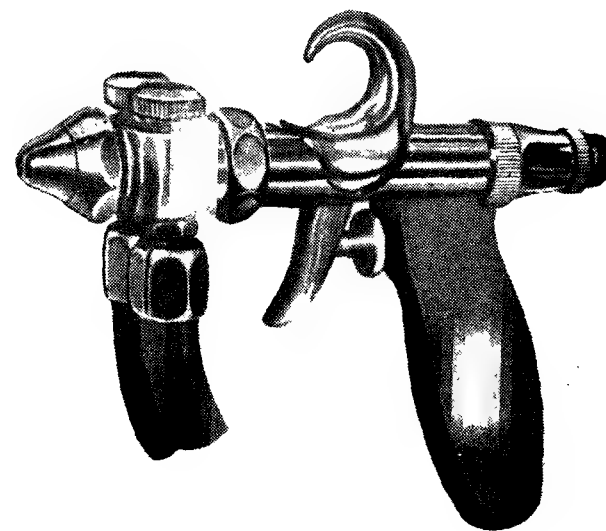


Рис. 5. Внешний вид пистолета для химического серебрения

Способ приготовления. К одному объему 1,5-процентного раствора азотнокислого серебра прибавляют один объем 1,5-процентного раствора едкого кали или эквивалентное количество едкого натра. Выделившуюся окись серебра растворяют, добавляя небольшими порциями аммиак и тщательно перемешивая. После растворения осадка добавление аммиака прекращают.

Раствор восстановителя готовят следующим образом. 75 г сахара-рафинада растворяют в 500—600 мл дистиллированной воды. После растворения добавляют 10 мл 10-процентного раствора серной кислоты и кипятят 5—10 минут. Охлажденный раствор доводят до 1 л. Для серебрения полученный раствор разбавляют в 10 раз. Один объем разбавленного раствора сахара смешивают с двумя объемами свежеприготовленного щелочного раствора комплексной аммиачной соли серебра. Смешение производят непосредственно перед серебрением.

II рецепт восстановитель—сегнетова соль (калий натрий виннокислый)

Раствор соли серебра

Азотнокислое серебро 100 г
Вода дистиллированная 1 л

Восстановитель

Азотнокислое серебро 2 г
Калий натрий виннокислый 1,7 „
Вода дистиллированная 1 л

К раствору азотнокислого серебра добавляют аммиак небольшими порциями, тщательно перемешивая. Сначала образуется осадок, затем он начинает растворяться. После этого аммиак следует добавлять очень осторожно, по каплям и с промежутками, для того чтобы дать время осадку раствориться. Готовый раствор доводят до 1 л и фильтруют.

Приготовляя раствор восстановителя, сначала растворяют азотнокислое серебро и нагревают до кипения. После этого прибавляют сегнетову соль и кипятят в течение 5 минут при постоянном помешивании. Затем фильтруют и охлаждают.

Хранят в темной бутылки. Для серебрения берут равные объемы растворов серебра и восстановителя.

III рецепт (восстановитель—формальдегид)

Раствор соли серебра

Азотнокислое серебро 200 г
Вода дистиллированная 1 л

Восстановитель

Формалин 200 мл
Вода дистиллированная 1 л

К раствору азотнокислого серебра осторожно добавляют аммиак, как было описано выше.

Для серебрения смешивают пять частей раствора серебра с одной частью раствора восстановителя.

IV рецепт (восстановитель—пирогалловая и лимонная кислоты)

Раствор соли серебра

Азотнокислое серебро 40 г
Вода дистиллированная 1 л

Восстановитель

Пирогалловая кислота 7 г
Лимонная кислота 4 „
Вода дистиллированная 1 л

Для серебрения смешивают равные части раствора серебра и восстановителя.

Как было сказано выше, серебрение успешно протекает и в значительно менее концентрированных растворах.

Процесс серебрения лучше вести при пониженной температуре; рекомендуется охлаждать растворы до 10—12°. При этом скорость процесса замедляется, но серебряное покрытие получается более плотным и мелкокристаллическим.

Слой, образующийся при химическом серебрении, имеет толщину примерно в 0,1—0,2 микрона. Повторным серебре-

нием толщина слоя может быть увеличена до 0,4—0,5 микрона.

Полученное серебряное покрытие необходимо промыть для удаления шлама и высушить на воздухе или, если позволяет материал непроводника, прогреть в термостате. Слой, высушенный на воздухе или прогретый в термостате, более прочен и устойчив при последующих обработках.

Получение пленок меди

Первое медное зеркало было получено в 1857 г. путем нагревания стекла в смеси окиси меди и оливкового масла. После этого были разработаны способы восстановления щелочных медных солей сахаром, сегнетовой солью, формальдегидом, гликолем, фенилгидразином, гидразинсульфатом, гидроксиламином и др.

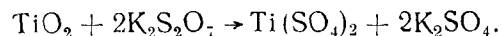
Предложены также способы получения медных зеркал разложением гидроксида меди и муравьинокислой меди и нагреванием хлористой меди в присутствии водорода.

При химическом восстановлении меди из растворов ее солей порядок операций следующий: 1) обезжиривание, 2) сенсibilизация, 3), активирование и 4) собственно образование медной пленки химическим восстановлением.

Обезжиривание выполняют любым из общепринятых способов в зависимости от природы непроводника и степени загрязнения поверхности формы.

Сенсibilизацию осуществляют погружением формы после обезжиривания и промывки на 1 или 2 минуты либо в раствор двуххлористого олова, либо в разбавленный раствор двуокиси титана в присутствии соляной и серной кислот. Так как двуокись титана нерастворима в кислотах, ее, чтобы перевести в раствор, сплавляют с углекислым натрием или пиросульфатом калия. Затем обрабатывают сплав соответственно соляной или серной кислотой.

Механизм химической реакции в последнем случае следующий:



Таким образом, двуокись титана переводится в сернокислый титан, растворимый в холодной воде. При обработке формы в растворе соли титана поверхность адсорбирует восстановительные двухвалентные ионы титана, которые косвенно облегчают последующее восстановление меди.

Значение обработки в растворах двуххлористого олова рассмотрено в III главе.

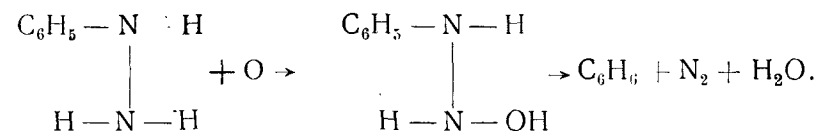
Активируют поверхность погружением формы (после сенсibilизации и промывки) на несколько минут в сильно разбавленный раствор соли драгоценного металла — платины, золота или серебра.

Рекомендуемые концентрации колеблются в пределах от 0,1 до 10 г. Эта операция очень важна и часто определяет успех восстановления меди.

Драгоценные металлы действуют как катализаторы, ускоряющие образование металлической меди при последующем восстановлении. Можно предположить, что восстановительные ионы титана или двухвалентного олова, присутствующие в порах поверхности, после сенсibilизации образуют невидимую пленку драгоценного металла на поверхности, которая способствует образованию медной пленки. Пленка высоко восприимчива к последующему меднению.

После активирования детали сушат в термостате при температуре 40—100° и, не промывая, переносят в ванночки для меднения. Для получения медной пленки предложены многочисленные способы. Приведем в качестве примера несколько рецептов, отличающихся друг от друга составом восстановителя.

Известно, что фенилгидразин в присутствии едкого кали легко окисляется кислородом по следующей реакции:



Окись меди действует на фенилгидразин подобно кислороду, причем металл выделяется в виде зеркала. Исходя из этого, была предложена следующая методика восстановления меди. Нагревают смесь одной части свежеперегнанного фенилгидразина с двумя частями воды до получения светлого раствора. К полученному раствору добавляют около половины объема горячего насыщенного раствора гидроокиси меди в концентрированном аммиаке. При этом выделяется азот и двухвалентная медь восстанавливается до одновалентной. Затем добавляют 10-процентный раствор едкого кали до образования осадка гидроокиси одновалентной меди. Если этот бесцветный или палевожелтый раствор осторожно нагреть в контакте с тщательно очищенной поверхностью непроводника, то на поверхности осядет медный слой. Интересно отметить, что медь восстанавливается до металла из одновалентного состояния, т. е. подобно серебру.

По другому способу, для восстановления меди применяют следующие растворы:

I. Медь сернокислая	50 г
Аммиак концентрированный	100 мл
Вода	1 л
II. Гидразин сернокислый	19 г
Вода	1 л
III. Натр едкий	20 г
Вода	1 л

Для меднения берут одну часть первого раствора, две части второго и одну часть третьего. Форму (или изделие), изготовленную из непроводника, помещают в раствор и для ускорения процесса нагревают до 70—100°.

Рекомендуется также следующий процесс меднения. Готовят два раствора:

I Медь сернокислая	13 г
Никель хлористый	4 „
Формальд-гид	50 мл
Вода	1 л
II. Натр едкий	10 г
Калий натрий виннокислый	43 „
Натрий углекислый	4 „
Вода	1 л

Второй раствор надо хранить в бутылки, окрашенной изнутри черной краской или парафином. Защитная оболочка нужна потому, что стекло будет сильно загрязнять щелочный раствор восстановителя.

Для меднения берут равные части первого и второго растворов. Отложение меди начинается по истечении 2—4 минут и заканчивается в течение 20—25 минут, после чего раствор выливают и тщательно промывают поверхность. Нельзя оставлять поверхность в контакте с жидкостью больше указанного времени, так как медная пленка начинает вспучиваться и лупиться.

Д. С. Абрамсон [18] разработала следующий процесс получения плотно пристающего покрытия на непроводниках.

Сначала изделия обезжиривают в течение 15 минут в 15-процентном растворе поташа, нагретом до кипения, затем промывают и обрабатывают в 1-процентном растворе азотнокислого серебра в смеси воды и спирта (1:1) в течение 5 минут и высушивают при температуре 40—50°.

Меднение ведут в растворе следующего состава:

а) 1 л 3-процентного раствора сернокислой меди, содержащего 20 мл концентрированного аммиака и 70—80 мл глицерина;

б) 400 мл 9-процентного раствора едкого натра;

в) 200 мл восстановителя (к 100 г сахара, растворенного при нагревании в 250 мл воды, прибавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают раствор до достижения янтарной окраски; после этого раствор разбавляют водой до 1250 мл);

г) 80 мл формалина.

Опыты Д. С. Абрамсон показали, что следует строго соблюдать рецептуру. Увеличение или уменьшение содержания едкого натра и уменьшение содержания глицерина ухудшают результат. Формалин надо вливать обязательно после восстановителя. Оптимальная температура должна составлять 25—35°, продолжительность процесса 15—20 минут.

А. И. Савельевой и Т. В. Соколовой разработан рецепт раствора для химического меднения, которым можно пользоваться при непрерывной загрузке в течение 6—8 часов. В состав раствора входят:

медь углекислая	180 г
глицерин	180 „
20-процентный раствор едкого натра	1 л

Для приготовления раствора углекислую медь растворяют в смеси глицерина и едкого натра. Перед употреблением раствор необходимо выдерживать не менее суток.

Медь в растворе находится в виде комплексного соединения куприта меди, из которого она легко восстанавливается до металла при действии восстановителя. В качестве восстановителя применяется 40-процентный раствор формальдегида. Формалин вводится в ванну с раствором для химического меднения непосредственно перед началом работы.

На 1 л раствора для химического меднения требуется 150 мл формалина. Процесс идет при комнатной температуре, причем за 10 минут осаждается пленка толщиной около микрона. Подготовку к меднению ведут так же, как в способе Д. С. Абрамсон.

Получение пленок золота

Золотое зеркало было получено на поверхности стекла впервые в 1855 г. при восстановлении золота раствором виннокислого натрия. С тех пор многие исследователи получали золотые пленки из водного раствора хлористого золота, применяя в качестве восстановителей глицерин, инвертированный сахар, глюкозу, лимонную кислоту, формальдегид и т. п.

Процесс получения золотых пленок похож на процесс получения серебряных. Тщательно очищенную поверхность обрабатывают раствором двуххлористого олова, затем промывают водой и переносят в ванночку для золочения. Рекомендуется работать при температуре 25—30°.

Если растворы приготовлены правильно, их смеси остаются прозрачными большую часть времени реакции.

В последней стадии процесса раствор делается серо-синим, золотая пленка, сначала тонкая, с синей вуалью, постепенно становится толще и более синей.

По окончании процесса поверхность тщательно промывают водой, не дотрагиваясь до нее пальцами. Как правило, тонкая пленка золота немедленно после промывки должна быть покрыта слоем серебра обычным серебрением.

Для золочения рекомендуется следующий рецепт:

Раствор I

Хлористое золото (50—51 %) 16 г
Вода дистиллированная 1 л

Раствор II

Едкий натр 60 г
Вода дистиллированная 1 л

Раствор III (восстановитель)

Глюкоза 8 г
Спирт этиловый (80 %) 100 мл
Формалин (40 %) 100 „
Вода дистиллированная 100 „

Смешивают 64 части первого раствора, 16 частей второго, одну часть третьего. При аккуратной работе рецепт дает хорошие результаты. Особенно осторожно следует проводить нейтрализацию едким натром, так как даже слабый избыток его усиливает чувствительность раствора в отношении восстанови-

теля, так что кристаллы золота образуются в растворе прежде, чем на поверхности. Лучше поэтому пользоваться не едким натром, а углекислым натрием. Проще пользоваться рецептом следующего состава:

Раствор I

Хлористое золото в 80 мл воды 37,5 г
Вода дистиллированная 1 л

Раствор II

Углекислый натрий 100 г
Вода дистиллированная 1 л

Раствор III (восстановитель)

Формалин (40 %) 52 мл
Вода дистиллированная 1 л

Для золочения употребляются равные части трех растворов. Обычно этот рецепт, так же как и предыдущий, применяется при высоких концентрациях золота — около 1,25 % (концентрация обычного серебрящего раствора в среднем составляет около 0,3 %). Однако можно применять указанный рецепт при таком разбавлении, что концентрация его снижается до 0,1 %.

Получение пленок платины

Проводящий слой платины, полученный путем восстановления из водных растворов, можно наносить на материалы, не разрушающиеся в соляной кислоте и выдерживающие температуру до 500°, т. е. на керамику, фарфор, кварц, стекло и некоторые пластмассы.

Для получения платиновой пленки рекомендуется следующий способ: навеску в 2 г платины растворяют в смеси 35 мл соляной и 5 мл азотной кислот, нагревают до полного растворения, а затем упаривают до 20 мл.

Для платинирования к 5 мл этого раствора добавляют 0,5 г гидроксиламингидрохлорида. В качестве восстановителя можно использовать гидроксилaminsульфат, соли гидразина, формальдегида и т. п., но лучше всего — гидроксиламингидрохлорид.

Для нанесения пленки форму после пескоструйной обработки и обезжиривания погружают в раствор платины с восстановителем и затем сушат. Можно также наносить раствор

платины кистью. Затем поверхность осторожно нагревают в синем пламени горелки до появления платинового покрытия. Нельзя нагревать поверхность докрасна, так как тонкое покрытие при этом окисляется.

Более толстые покрытия могут быть получены повторным платинированием. Покрытие имеет тусклый цвет и обладает высокой электропроводностью.

Получение пленок никеля и кобальта

Проводящий слой никеля или кобальта можно получить химическим восстановлением из раствора их солей в присутствии гипофосфита натрия и гидразина. Реакция идет при комнатной температуре и в присутствии катализатора — небольшого количества металла платиновой группы.

Пленка металла осаждается в течение 10 минут, обладает высокой твердостью и электропроводностью.

Получение пленок сурьмы

Для получения отложения металлической сурьмы на стекле рекомендуется следующий рецепт:

Раствор I

Раствор треххлористой сурьмы, уд вес . . . 1,38

Раствор II

Винная кислота 60 г

Натр едкий 48 „

Аммиак 20-процентный 160 мл

Вода 1 л

Раствор III

Ронгалит 153 г

Вода 1 л

Раствор IV

Железоаммониевый сульфат 255 г

Формальдегид 35-процентный 65 мл

Вода 1 л

Получение пленок сернистых соединений

Известны методы получения проводящего слоя путем нанесения пленок сернистого серебра и сернистого свинца. Для получения пленки сернистого серебра покрываемую деталь обливают раствором солей серебра, после чего обрабатывают сероводородом, который превращает соль серебра в соединение сернистого серебра.

Пленки сернистого свинца получают при смешивании водного раствора азотнокислого, уксуснокислого или виннокислого свинца с раствором тиомочевины в присутствии щелочи. При этом образующаяся вначале белая гидроокись свинца быстро темнеет и спустя короткое время превращается в черный сернистый свинец.

Для получения пленки применяется следующий рецепт:

Раствор I

Азотнокислый свинец 60 г

Вода 1 л

Раствор II

Едкий натр 120 г

Вода 1 л

Раствор III

Тиомочевина 40 г

Вода 1 л

Если осадок получают на холоде, то берут равные части всех трех растворов. Если хотят получить быстрое покрытие на стекле, то температура должна быть повышена и растворы взяты в следующих пропорциях:

Раствор I 1 часть

„ II 1 „

„ III 1 „

Вода 4 части

Полученную пленку промывают водой и сушат. Другой рецепт несколько проще:

Тиомочевина 20 г

Вода 1 л

К этому раствору при непрерывном помешивании добавляют 1 л разбавленного раствора уксуснокислого свинца и 500 мл едкого натра или едкого кали при непрерывном помешивании.

Термическое восстановление металлов из их соединений

Термическое восстановление металлов из газовой фазы

Способ нанесения проводящего слоя путем термического восстановления или разложения пригоден только для таких металлов, которые образуют газообразные соединения — карбонилы, нитрозилы, гидриды и т. п.

Осаждение металла осуществляется путем восстановления или разложения газообразного соединения на поверхности нагретого изделия.

Опишем для примера осаждение никеля из карбонила никеля. Карбонил никеля в контакте с поверхностью, нагретой до 200°, разлагается по уравнению:



Установка для осаждения состоит из генератора карбонила и герметической камеры для осаждения. Изделия можно нагревать индукционно высокочастотным током или использовать их как сопротивления, если форма и материал позволяют это. Можно также вести нагрев извне инфракрасными лампами, но в этом случае металлом покрываются также стенки камеры.

Мелкокристаллический осадок получается при температуре 180—200°. При более низких температурах образуется аморфный осадок, высокие температуры вызывают грубокристаллический осадок.

Контейнер с карбонилем должен быть соединен с камерой осаждения быстро открывающимся краном, чтобы пары поступали в камеру почти мгновенно. Газ впускают в камеру тогда, когда изделия уже нагреты.

Процесс ведут при атмосферном давлении, но иногда в камере предварительно создают небольшой вакуум в 5—10 микронов. Примеси кислорода, водяных паров или азота затрудняют получение чистых металлов вследствие образования окислов или нитридов, поэтому процесс ведут в атмосфере инертного газа или водорода. При осаждении никеля в качестве инертного газа используют углекислый газ, который одновременно служит переносчиком карбонила. Система кранов должна быть устроена так, чтобы газ можно было использовать повторно.

На рис. 6 показана схема установки для покрытия никелем непрерывно движущейся ленты, а на рис. 7 — схема установки для покрытия отдельных деталей.

Так как нагрев — единственная причина осаждения, то любой материал, который способен нагреваться до температуры 200°, не разрушаясь, может быть покрыт металлом этим спо-

собом. К таким материалам относятся керамика, кварц, стекло, дерево.

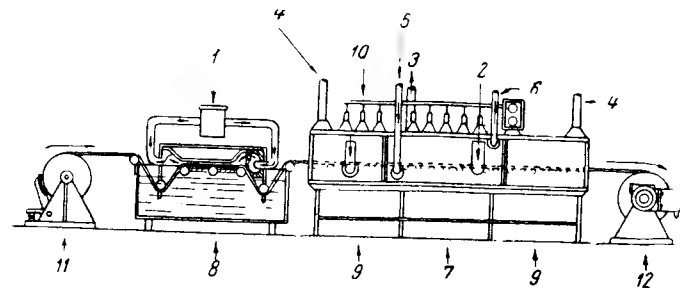


Рис. 6. Схема установки для покрытия никелем непрерывно движущейся ленты путем термического разложения карбонила никеля:

1 — генератор карбонила; 2 — вход углекислого газа, несущего карбонильные пары; 3 — выход углекислого газа и продуктов разложения; 4 — вытяжная вентиляция; 5 — вход воды; 6 — выход воды; 7 — камера разложения; 8 — очистка и обезжиривание; 9 — уплотнение (газовый замок); 10 — инфракрасные лампы; 11 — барабан для наматывания ленты; 12 — ведущий барабан для наматывания ленты

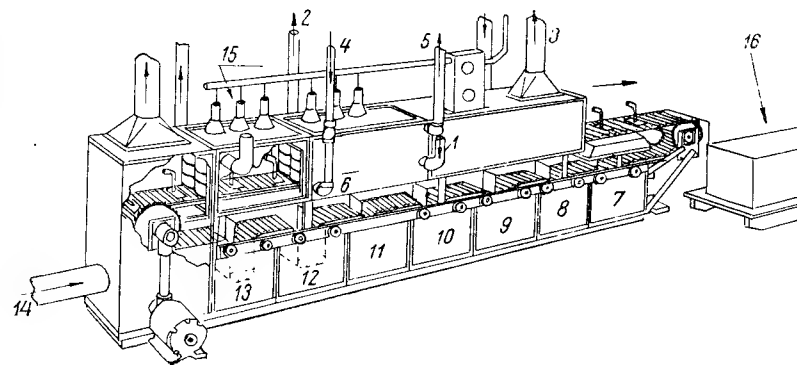


Рис. 7. Схема установки для покрытия металлом отдельных деталей путем термического разложения в газовой фазе:

1 — вход углекислого газа, несущего карбонильные пары; 2 — выход углекислого газа и продуктами разложения; 3 — вытяжная вентиляция; 4 — вход пара; 5 — выход пара; 6 — камера разложения; 7 — очистка в парах; 8 — обезжиривание в щелочах; 9 — горячая промывка; 10 — холодная промывка; 11 — травление; 12 — горячая промывка; 13 — холодная промывка; 14 — обогрев; 15 — инфракрасные лампы; 16 — вспомогательный загрузочно-разгрузочный конвейер

При термическом разложении рельеф поверхности не имеет большого значения. Этим способом можно покрывать изделия независимо от сложности их формы, поверхности и наличия внутренних полостей.

Возможно, что термическое разложение разрешит проблему покрытия пористых материалов, как, например, изделий из металлических порошков.

Если поверхность изделия гладкая и полированная, то отложение металла также выглядит полированным, но блеск убывает с толщиной покрытия.

Толщина осадков, получаемых из паров, может колебаться в широких пределах — от нескольких сотых микропа до нескольких миллиметров — и может быть получена за время от нескольких секунд до нескольких часов. Равномерность толщины и однородность покрытия зависят главным образом от равномерности температуры и скорости доставки свежих порций газа к нагретой поверхности. При неравномерности температуры более толстый осадок получается на более горячих местах. Одинаковое поступление свежей смеси газов труднее осуществить, чем равномерную температуру. Такая неравномерность может быть уменьшена или устранена путем вращения изделия во время осаждения. Другой причиной неоднородного покрытия является «краевой эффект», т. е. более быстрое осаждение металла на острых углах, краях и выступающих гранях.

Термическое разложение дает возможность получать высокие скорости осаждения. О скорости осаждения можно судить по следующему примеру: слой металла, который при обычных методах осаждается за 30 минут, может быть получен за 4 секунды. Высокая скорость осаждения позволяет использовать этот способ в установках непрерывного действия для таких изделий, как проволока, ленты, сетки и т. п.

В осадках, полученных термическим разложением, отсутствует водородная хрупкость. Осажденный металл обладает гибкостью и высокой электропроводностью.

Структура осадка, как указано выше, зависит от температуры. Кроме того, на структуру осадка влияют концентрация или давление реагирующих веществ. Чем ниже давление, тем больше крупнокристаллический осадок. Покрытия, полученные в вакууме, обычно состоят из видимых кристаллов, в то время как покрытия, сделанные при атмосферном давлении, обычно микроструктурны.

Чистота осадка зависит от чистоты исходных материалов и от режима осаждения.

Для получения прочного сцепления изделия должны быть перед покрытием тщательно очищены и обезжирены.

Выход реакции, измеряемый отношением осажденного металла к металлу, доставленному в виде газообразного соединения, значительно меняется в зависимости от применяемого способа и режима работы. Термическое разложение в вакууме дает почти 100% выхода.

Разложением карбониллов можно получать пленки меди, железа, никеля, свинца, хрома, вольфрама и молибдена. Осаждение из паров можно применять для наиболее тугоплавких материалов при температурах много ниже их точки плавления или при температурах, когда давление паров металлов ничтожно мало. Термическим разложением можно получать также сплавы металлов или наслаивать один металл на другой путем последовательного осаждения.

Способ термического разложения может применяться не только для нанесения проводящего слоя, но и для осаждения толстых слоев металла.

К недостаткам этого способа следует отнести необходимость специальной аппаратуры и ядовитость карбониллов. Осаждение необходимо вести в герметической камере с соблюдением правил техники безопасности для работы с окисью углерода.

Нанесение проводящих паст с последующим вжиганием

Способ нанесения проводящих паст с последующим вжиганием применяется в тех случаях, когда необходимо получить исключительно прочное сцепление металлического покрытия с непроводником — керамикой, стеклом или пластмассой.

Для получения проводящего слоя используются специальные составы — пасты, которые, как краска, наносятся на поверхность и затем нагреваются до сплавления с непроводником.

При наличии необходимого оборудования этот процесс не представляет затруднений и обеспечивает плотное соединение проводящего слоя с поверхностью непроводника, пригодное для вакуумных работ и обладающее большой механической прочностью. На полученную металлическую пленку можно осаждать другие металлы гальваническим путем.

Процесс нанесения проводящего слоя вжиганием в последнее время широко применяется для так называемого печатного радиомонтажа и подробно описан в книге Ф. Е. Евтеева и В. А. Жукова «Технология радиоаппаратуры» [19].

Составы для вжигания обычно содержат следующие компоненты:

а) соединение металла, которое и создает собственно проводящий слой;

б) органическое связующее, обеспечивающее возможность нанесения пасты на поверхность непроводника; связующее

придает пасте необходимую вязкость, благодаря чему чертеж или рисунок, нанесенный пастой, сохраняется без изменений до высыхания пасты;

в) растворитель, необходимый для растворения связующего и для регулирования вязкости пасты;

г) флюс, облегчающий сплавление пасты с поверхностью непроводника.

Пасты для вжигания обычно готовят из соединений благородных металлов — золота, платины, серебра и иридия. Наибольшее распространение получили пасты на основе серебра. Для приготовления паст применяют как чистые порошкообразные металлы, так и соли.

Порошкообразное серебро для пасты готовят из хлористого серебра, восстанавливая его цинком в 20-процентном растворе серной кислоты (на 1 г хлористого серебра берут 0,3 г цинка и 5 г серной кислоты). Цинк растворяют при перемешивании и подогреве. Полученное металлическое серебро отфильтровывают и промывают.

В качестве флюса применяют борнокислый и кремнекислый свинец, борнокремнекислый натрий, буру и висмут. Так, например, борносвинцовый флюс получают сплавлением свинцового глета, кварца и буры из расчета 68% окиси свинца, 12% окиси кремния и 20% борной кислоты. Сплавление ведут в шамотном тигле при температуре 600°. После расплавления массу быстро выливают в воду. Полученную губчатую массу измельчают и просеивают через сито в 2000 отв/см². Для вжигания серебра в керамику, стекло и кварц применяют флюс, содержащий 72% окиси висмута и 28% борнокислого свинца, для вжигания в слюду — флюс, состоящий из одного борнокислого свинца.

Повышенное содержание флюса в пасте приводит к увеличению удельного сопротивления возженного серебра. Удельное сопротивление резко возрастает при содержании флюса в пасте, превышающем 5%. Выбор флюса имеет большое значение для последующего электролитического наращивания. При неправильно выбранном флюсе после электролитического наращивания нередко наблюдается полное отставание пленки металла от керамики.

В качестве связующих веществ применяют легко растворимые смолы, например фенолы, растворенные в ацетоне, или силиконы, растворенные в хлорированных углеводородах, эфирные масла, например лавандовое, и растительные — льняное, хлопковое, соевое или касторовое. Часто употребляют для указанной цели раствор канифоли в скипидаре. Для приготовления связующего канифоль измельчают в фарфоровой ступке и растворяют в скипидаре при нагревании до темпера-

туры 70—80°. После растворения канифоли раствор используют в качестве растворителей можно использовать соединения ароматического или алифатического ряда.

Ниже приводятся составы паст для керамических материалов.

Пасты на основе серебра

I. Серебро (коллоидальное)	10 г
Канифоль	0,25 „
Скипидар	0,1 „
Борносвинцовый флюс	0,5 „
II. Хлористое серебро	28 „
Борнокислый свинец	1,5 „
Азотнокислый калий	3 „
Бура	1,5 „
III. Азотнокислое серебро	13,5 „
Уксуснокислый свинец	2,5 „
Сахар	16,8 „
Вода	67,2 „

Пасты на основе золота

Хлористое золото	3 г
Цианистый калий	10 „
Графит	1000 „
Вода	500 мл

Пасты на основе платины

Хлороплатиновая кислота	1 г
Спирт этиловый	3 „
Раствор борной кислоты в спирте (концентрированный)	10 мл
Скипидар	20 „
Лавандовое масло	до получения густой массы

Существует еще много других рецептов паст для вжигания, но принцип нанесения покрытия остается неизменным при применении любого рецепта. Составные части пасты смешивают в фарфоровой шаровой мельнице, причем объем смеси не должен превышать одной трети объема мельницы. Объем фарфоровых шаров должен примерно равняться объему смеси. Лучше пользоваться шарами разных диаметров — от 15 до 40 мм. Обработка в барабане ведется 70—75 часов. Для получения равномерной по составу, тонко растертой пасты необходимо продолжительное механическое растирание смеси.

Для устранения загустевания паст за счет испарения летучих следует сохранять их в герметически закрывающейся стеклянной банке с широким горлом. При длительном хранении тяжелые частицы паст оседают на дно, поэтому перед употреблением пасту нужно размешать или растереть в фарфоровой ступке. Перед нанесением пасты керамику травят в плавиковой кислоте или создают небольшую шероховатость на ее поверхности путем обработки абразивом, затем обезжиривают, промывают и сушат. Наилучшую очистку поверхности дает прокаливании при температуре 550—600°. На сухую поверхность фарфора или другого керамического материала тонким ровным слоем наносят пасту.

Наносить пасту можно: 1) кистью, 2) пульверизацией, 3) погружением, 4) механическим способом и 5) печатанием.

Кистью наносят пасту по разметке или по трафарету. Этот способ трудоемок и применяется при покрытии небольшого числа деталей и небольших поверхностей.

Пульверизация осуществляется при помощи специального пистолета по трафаретам. Она дает высокую производительность, но связана с большими потерями пасты.

Способ погружения в пасту применяется только для деталей простой формы в тех случаях, когда должна быть покрыта вся поверхность.

Механический способ требует наличия специальных приспособлений. Он дает высокую производительность и особенно рационален для нанесения линий на цилиндрических и шаровых поверхностях. Нормальная работа станка возможна только при неизменной консистенции пасты, что очень трудно достигается.

Нанесение пасты печатанием применяется в массовом производстве и выполняется при помощи специальных сетчатых трафаретов и матриц. Нанесенную пасту предварительно высушивают для удаления летучих, которые в процессе вжигания могут вызвать вздутие серебра. Вжигание обычно производят в трубчатых электропечах с интенсивной вентиляцией, но при необходимости можно пользоваться и муфельными пе-

чами с температурой до 900°. Каждая печь должна быть снабжена термопарой и гальванометром. Вжигание серебра лучше производить в окислительной среде. Детали устанавливаются в печь так, чтобы они не касались одна другой. Процесс вжигания серебра в керамику начинается при температуре 600°. Лучшие результаты вжигания получаются при температуре 800—850°. При этой температуре флюс более активно соединяется с керамикой, что повышает механическую прочность соединения серебра с керамикой. За этим температурным пределом происходит плавление серебра и «стягивание» его, что влечет за собой обнажение отдельных участков керамики. В процессе обжига серебро перекристаллизовывается, что способствует упрочению серебряного слоя.

При максимальной температуре изделия выдерживают около 30 минут. Для получения сплошного покрытия делается не менее двух вжиганий серебра в керамику.

Толщина слоя за одно вжигание получается от 7 до 10 микрон. При хорошем вжигании слой серебра прочно связан с керамикой. Для отрыва требуется усилие в 50 кг/см². Слой, нанесенный вжиганием, не обладает полной объемной проводимостью металлического серебра, так как имеет пористую структуру.

Одним из преимуществ способа вжигания является то, что при его применении можно покрывать не только всю поверхность детали, но и ее отдельные части по любому рисунку или чертежу. Однако следует помнить, что в случае необходимости в гальваническом покрытии, рисунок должен быть непрерывным или надо осуществлять электрический контакт с каждой его частью, иначе она не покроется металлом.

Металлические пленки, нанесенные вжиганием на стекло и фарфор, можно гальванически омеднить и затем паять, что дает возможность создавать прочное соединение между металлом и керамикой, пригодное для вакуумных работ. При монтаже деталей путем припайки к нанесенной металлической пленке следует пользоваться припоями с низкой температурой плавления (не выше 180°). Для металлизации керамики применяют и другой способ. По этому способу соль металла или металлический порошок включают в состав шихты (массы) для формовки фарфора или других керамических материалов. Изделие, отформованное из такой массы и обожженное в печи, обладает проводимостью, так как металл гомогенно распределяется по всей массе фарфора. На такое изделие можно также гальванически нарастить металл. Способом вжигания наносят проводящий слой не только на керамику, но и на пластмассы. Евтеев и Жуков [19] приводят следующие составы паст для металлизации пластмасс.

Таблица 10

Составы паст для терморезактивных пластмасс и термопластов

Пасты для терморезактивных пластмасс		Пасты для термопластов	
Название компонентов и режим работы	Количество	Название компонентов и режим работы	Количество
Металл — свежесажженное серебро, %	70	Металл — свежесажженное серебро, %	70
Связующее—канифоль или феноловые смолы (бакелит), %	20	Связующее — полиметилметакрилат или полистирол, %	20
Растворитель — ацетаты, кетоны, очищенный скипидар, %	9	Растворитель—бензин, бензол, кетоны, этилендихлорид, %	9
Температура, °C	75—175	Температура, °C	25—75
Восстановитель — формальдегид, сернокислый гидразин, %	1	Восстановитель—формальдегид, сернокислый гидразин, %	1

Перед нанесением пасты терморезактивные пластмассы на феноловой основе промывают четыреххлористым углеродом, после чего поверхность протирают слабым раствором едкого кали. Термопласты (например, органическое стекло) очищают разбавленным раствором тринатрийфосфата с последующей промывкой в воде и сушкой. Хорошие результаты дает очистка пескоструйным аппаратом.

Для улучшения сцепления применяют специальные пасты, позволяющие восстанавливать серебро при невысокой температуре. Этому способствует введение в пасту связующего из эфирных масел.

Эфирные масла представляют собой альдегиды, которые могут восстанавливать соли или окиси металлов до металла. Растительные масла (льняное, хлопковое, тунговое, касторовое) содержат ненасыщенные кислоты, которые в процессе окисления или сушки поглощают кислород из окиси металла, восстанавливая металл. Феноловые смолы позволяют получать прочное сцепление пленки металла на поверхности терморезактивных пластмасс. Для термопластов хорошие результаты дает применение виниловых смол в качестве связующего вещества, вводимого в пасту.

Добавление в состав паст в небольших количествах формальдегида или сернокислого гидразина позволяет восста-

навливать серебро при очень незначительном подогреве. При этом с пластмассами получается меньшая прочность сцепления, чем с керамикой. Однако, применяя правильную технологию, можно получить высокую прочность сцепления серебра с пластмассой. Так, для пластмасс типа К-21—22 и К-21—13 прочное соединение серебра с пластмассой можно получить при соблюдении следующей технологии.

Предварительно хорошо очищенную поверхность основания покрывают тонким слоем бакелитового лака и сушат при температуре 50—60°. По высыхании пленки лака на поверхность наносят серебряную пасту, состоящую из окиси серебра, и снова сушат при температуре 30—40°. Затем температуру повышают до 150—160°. При этой температуре происходит полимеризация бакелитового подслоя и восстановление металлического серебра. Серебряная пленка весьма прочно сцепляется с поверхностью пластмассы.

Для пластмасс, так же как и для фарфора, можно изготовить проводящую поверхность путем включения в состав массы соли металла, металлического порошка или графита. Изделие, отформованное из такой массы, обладает проводимостью и не нуждается в специальном нанесении проводящего слоя. Разработаны также способы вжигания проводящего слоя в пластмассы путем нагрева токами высокой частоты.

В числе проводящих пленок, получаемых при высокой температуре на стекле и керамике, следует еще упомянуть прозрачные пленки с сопротивлением 0,0001—0,0005 ом · см и толщиной 0,25÷0,6 микрона, приготовляемые путем распыления на стекло раствора 30—70-процентного четыреххлористого олова и 0,01—10-процентного фтористого аммония. Температура 420—650°, время образования пленки 10—20 секунд. Молекулярное отношение олова к фтору должно быть в пределах 0,005÷0,2. Добавки многоатомных (до 8 атомов углерода) спиртов и растворимых в воде альдегидов делают пленки более светлыми и прозрачными.

Вакуумное нанесение проводящего слоя

Катодное распыление

Если между анодом и катодом, расположенными в эвакуированной камере, приложить высокое напряжение, то катод будет медленно разрушаться, а его металл — осаждаться на аноде и стенках камеры очень тонким и однородным слоем. Это явление было открыто в 1852 г. и названо катодным распылением. Разрушение катода вызывается ударами ионизированных молекул газа, которые, обладая большой кинетической энергией, выбивают атомы металла из кристаллической решетки. При этом возникает светящийся электрический разряд низкого давления.

Катодное распыление нашло значительное практическое применение в технике получения тонких металлических покрытий.

Несмотря на давность процесса теоретические основы его еще недостаточно разработаны, о чем свидетельствует обилие различных теорий, предложенных для объяснения этого процесса.

Взгляд на природу катодного распыления непрерывно менялся. Были предложены [20] следующие теории:

1) химическая теория, рассматривающая катодное распыление как результат химической реакции налетающего иона с атомом поверхности;

2) радиационная теория, связывающая катодное распыление с поглощением радиации, получающейся при торможении ионов на катоде;

3) теория взрыва, имеющегося в катоде поглощенного газа, приводящего к разрушению (распылению) катода;

4) импульсная теория, рассматривающая катодное распыление как результат непосредственного выбивания поверхностного атома в объем при ударе о него быстрого иона;

5) термическая теория, рассматривающая катодное распыление как акт элементарного испарения из кратковременно накаливаемого, благодаря удару быстрого иона, элемента поверхности катода.

Результаты современных экспериментальных исследований показывают, что акт катодного распыления весьма близко напоминает акт термического испарения. Термическая теория является наиболее естественной и одной из самых старых теорий. Н. Д. Моргулис [20], подробно рассматривая катодное распыление быстрыми и медленными ионами, говорит об отсутствии оснований даже в настоящее время для того, чтобы считать основные предпосылки термической теории катодного распыления неправильными. Однако, на основании современных экспериментов, старая термическая трактовка явления катодного распыления должна быть заменена более общей статистической, представляющей собой своеобразный синтез старой термической и импульсной теорий, охватывающий весь диапазон энергии ионов — от очень больших до весьма малых.

Катодное распыление проводится в специальной вакуумированной камере. Вакуум достигает 0,01—0,02 мм рт. ст. Сравнительно низкий вакуум позволяет ограничиваться при устройстве камеры простым резиновым уплотнением.

Распыляемое вещество берется в качестве катода, а покрываемый объект помещается между катодом и анодом. Скорость распыления металлов неодинакова у разных металлов. Только металлы с большой скоростью распыления можно применять для осаждения в промышленных целях. В табл. 11 приведена скорость распыления различных металлов при на-

пряжении на катоде в 770 в и плотности тока в 7 ма/см². Распыление велось в атмосфере водорода.

Таблица 11

Скорость распыления металлов

Название металла	Скорость распыления, мг/а-ч	Название металла	Скорость распыления, мг/а-ч	Название металла	Скорость распыления, мг/а-ч
Висмут	1470	Цинк	340	Молибден	56
Теллур	1200	Углерод	262	Марганец	38
Мышьяк	1100	Олово	196	Кадмий	32
Сурьма	890	Железо	68	Алюминий	29
Серебро	740	Никель	65	Хром	27
Золото	460	Вольфрам	57	Тантал	16
Палладий . . .	400	Кобальт	56	Магний	9

Распыление не имеет места при напряжении ниже критического, равного примерно 400 в. Выше этого предела распыление увеличивается линейно с увеличением напряжения и плотности тока.

На практике применяется напряжение от 1,2 до 10 кв и плотность тока от 0,1 до 1 ма/см². Для распыления используют постоянный ток. Чем ближе напряжение к критическому, тем меньше распыление и тем больше энергии расходуется в виде тепла.

Экспериментально было найдено, что распыление можно усилить, если применять светящийся электрический разряд в атмосфере газа с высоким атомным весом или в атмосфере аргона, способствующего наибольшей скорости распыления.

Некоторые металлы совсем нельзя распылять в кислороде, хотя они медленно распыляются в атмосфере водорода. Это объясняется тем, что поверхность катода защищена от окисления. Окисление, очень мешающее распылению, может быть даже у благородных металлов, таких, как платина и палладий, и если инертный газ в процессе распыления не применяется, покрытие загрязняется. Присутствие в камере во время распыления паров воды, бензина, масла и т. п. также приводит к получению негодных покрытий. Для удовлетворительного распыления большинства металлов скорость откачивания воздуха из камеры должна соответствовать скорости поступления

инертного газа в камеру для поддержания требующейся низкой концентрации кислорода. Только золото распыляется в воздухе не загрязняясь, но при некоторых условиях даже на этот металл действует разряд кислорода.

Чем ниже давление светящегося разряда, тем меньше столкновений между газом и молекулами металла и тем меньший процент металла возвращается к поверхности катода. Поэтому, если позволить распыляющемуся металлу диффундировать через светящийся разряд, то осаждение будет обратно пропорционально давлению и расстоянию от покрываемой поверхности. С понижением давления длина темного пространства катода увеличивается; так как покрываемую поверхность, во избежание перегрева пленки, необходимо помещать за границей темного пространства, то скорость осаждения уменьшается.

В случаях, когда катод и покрываемая поверхность имеют ограниченные размеры и параллельны друг другу, толщина осадка уменьшается на краях вследствие потерь в результате боковой диффузии. Однородность толщины в большинстве случаев зависит от отношения диаметра катода (D) к диаметру покрываемой поверхности (d). Чем больше отношение $D : d$, тем больше однородность осадка.

Катоды, применяемые при распылении, можно разделить на две группы: а) пластины и б) проволока.

Проволочные катоды дают большую скорость осаждения, чем пластины. Увеличение скорости распада проволоки по сравнению с пластинами частично можно объяснить более высокой температурой катода, так как проволочные катоды вследствие того, что масса их меньше, сильнее нагреваются при ионной бомбардировке. На практике с этими катодами трудно работать, так как для получения повышенной скорости их температура должна приближаться к точке плавления.

Опыты, проведенные с водяным охлаждением катода диаметром 450 мм, показали, что 50% поглощаемой электрической энергии выделяется в виде тепла на катоде. Водяное охлаждение позволяет металлизировать поверхности, чувствительные к нагреванию, и одновременно подводить большее количество энергии.

Время, потребное на металлизацию, затрачивается на загрузку, создание разрежения, на собственно распыление и разгрузку, т. е. равно примерно 25—30 минутам.

Расстояние между поверхностью диска и катодом не должно быть слишком мало, так как в этом случае потребуется много времени для получения той же толщины слоя.

Ю. П. Маслаковец [21] указывает, что самым характерным свойством тонких металлических слоев, полученных катодным распылением, является неустойчивость их омического сопротивления во времени. Омическое сопротивление со временем (2—3 суток) может уменьшаться во много раз. Изменение

омического сопротивления пленок во времени и при нагревании указывает на то, что слои, полученные катодным распылением, находятся в неустойчивом состоянии.

Нагревание пленки может вызвать перекристаллизацию слоя и его уплотнение, выделение поглощенного газа и восстановление металла из окислов.

Все эти процессы должны сопровождаться уплотнением слоя.

Тонкие слои металла по своей способности изменять сопротивление после прогревания подобны слоям, сильно загрязненным кислородом.

Удельное сопротивление металлических слоев, полученных методом катодного распыления, значительно больше, чем удельное сопротивление массивного металла, однако, благодаря чрезвычайно хорошему охлаждению металла в тонких слоях, последние могут выдерживать чрезмерные плотности тока при затыжке.

Пленки, нанесенные путем катодного распыления, имеют кристаллическую структуру. Оптические и электрические свойства слоев, нанесенных распылением в вакууме, зависят от толщины слоя. Для определения толщины применяется [22] способ, основанный на измерении интенсивности прошедшего света. Идея метода состоит в том, чтобы измерять толщину тонкого слоя как разность толщины двух толстых слоев. При этом используется явление большого удельного поглощения света металлами в толстых слоях, благодаря которому незначительное изменение толщины толстого слоя вызывает заметное, легко измеримое изменение интенсивности прошедшего света. Метод позволяет улавливать различия в толщине слоя до долей миллимикрона.

На рис. 8 изображена современная установка для распыления металлов в вакууме. Вертикальный, охлаждаемый водой, катод помещен в центре цилиндрической рабочей камеры, причем с этого катода металл распыляется в обе стороны. На каждом конце камеры установлены двери, на которых крепят покрываемые изделия. Двери и камера охлаждаются водой. Для откачивания применяется система из двух насосов — форвакуумного и диффузионного. Такая система позволяет поддерживать высокую скорость откачивания во время покрытия материалов, выделяющих газы, а также пополнять потерю инертного газа во время распыления. При объеме камеры в 60 л время откачивания равно 7 минутам.

Давление в камере регулируется при помощи двух кранов — игольчатого и дроссельного. В качестве источника тока применяется ртутный выпрямитель. Предохранительный выключатель отсоединяет высокое напряжение от камеры, если двери ее открыты. В камеру помещают фосфорный ангидрид для улавливания водяных паров.

Способ испарения металла в вакууме известен с 1890 г., но только в последнее время получил исключительно широкое практическое применение.

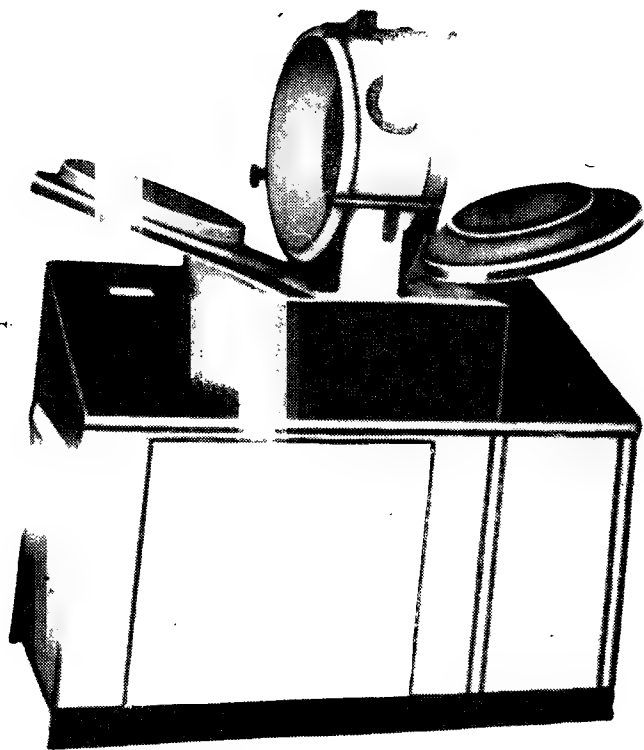


Рис. 8. Установка для распыления металлов в вакууме

Среди причин, способствовавших его быстрому распространению, нужно отметить прежде всего большие успехи, достигнутые в изготовлении мощных вакуумных насосов и в усовершенствовании способов нагрева металла в вакууме, пригодность описываемого способа для получения неметаллических пленок, а также особое его удобство для получения пленок из алюминия.

Процесс испарения состоит в том, что испаряемое вещество переходит в газообразное состояние в камере, эвакуированной до 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. При таких давлениях металлы, при нагревании не окисляются, а испаряются с последующей конденсацией паров на покрываемой поверхности. Для того чтобы молекулы испаряемого вещества могли беспрепятствен-

но перемещаться от горячего металла до холодной поверхности конденсации, расстояние между источником испарения и поверхностью конденсации должно быть меньше свободного пути молекулы испаряемого вещества, в противном случае возможны столкновения молекул; последнее ведет к образованию тусклых покрытий вследствие осаждения частиц размером больше молекулярных.

Так как молекулы движутся прямолинейно, то для покрытия поверхности сложного профиля необходимо либо иметь несколько источников испарения, либо вращать покрываемое изделие.

Нагрев металла в вакууме до температуры испарения можно осуществлять следующими способами:

а) испаряющийся металл нагревается в специальных испарителях, представляющих собой нити накаливания, спирали, лодочки или тигли из тугоплавких материалов;

б) металл, подлежащий испарению, в форме прутков применяется для образования дуги; потенциал между электродами должен быть достаточно высок, для того чтобы дуга могла образоваться;

в) металл, подлежащий испарению, в форме кусков, порошка или солей нагревается до температуры испарения токами высокой частоты.

Чаще всего применяют нагрев в испарителях. Испарители обычно делают из проволоки или фольги, изготовленных из металла с высокой точкой плавления и низким давлением паров, например, вольфрама, тантала, молибдена и т. п. Нагрев осуществляется электрическим током.

Для того чтобы металл мог хорошо испаряться с проволочных испарителей, он должен смачивать их (приставать к ним) и обладать достаточным давлением паров для испарения при температуре ниже температуры плавления материала испарителя; кроме того, металл не должен образовывать сплава с испарителем, имеющим температуру плавления ниже температуры испарения металла.

Материал и форма испарителя выбираются в зависимости от свойств испаряемого вещества. Для металлов, которые до испарения плавятся и смачивают поверхность испарителя, как, например, алюминий, применяют спирали из вольфрамовой проволоки, на витках которых навешивают гусарики из испаряемого металла. Для материалов, не смачивающих поверхность испарителя, например фтористого магния, сернистого цинка и т. п., делают лодочки из молибденовой или вольфрамовой фольги.

В лодочках испаряют также металлы, которые нельзя получить в форме проволоки или фольги, например сурьму. Некоторые металлы возгоняются еще до плавления. Для испарения таких тугоплавких металлов их предварительно наносят

вакууметрическим способом на поверхность вольфрамовой проволоки. После осторожного удаления газов с такой проволоки в высоком вакууме металл легко возгоняется. Этим способом можно испарять такие металлы, как хром, платину и бериллий.

Для осаждения серебра и меди лучше готовить испарители из молибдена, а не из вольфрама, так как последний хуже смачивается серебром и медью. При осаждении летучих металлов, таких как цинк, кадмий и т. п., применение обычных открытых испарителей не дает хороших результатов, так как пары распыляются по всей камере. В таких случаях применяют направленные испарители с небольшим отверстием для выхода паров. В испарителях такой конструкции давление паров металла в процессе испарения повышается, вследствие чего пары выделяются с большей кинетической энергией, чем в открытых испарителях.

При выборе материала для испарителя необходимо учитывать способность испаряемого вещества сплавляться с материалом испарителя. Это обстоятельство усложняет распыление некоторых металлов, например никеля.

Тантал можно применять во всех случаях, когда используется молибден. Тантал обладает тем преимуществом, перед молибденом, что не становится хрупким после нагревания в вакууме, но он более дорог.

Керамические тигли изготовляют путем обделки вольфрамовых корзинок пастой из окиси алюминия или бериллия с последующей сушкой и обжигом. Обжиг состоит в медленном нагревании тигля в вакууме при пропускании тока через вольфрам, образующий спираль, до температуры 1200—1500°. После выдержки при этой температуре в течение 5—10 минут тигель медленно охлаждают.

В табл. 12 приведены свойства распыляемых металлов и солей и указаны соответствующие испарители (температура испарения, приведенная в таблице, определяется как температура, при которой давление паров испаряемого вещества достигает 0,01 мм рт. ст.).

Таблица 12
Свойства металлов, применяемых для испарения в вакууме, и материалы для испарителей

Название металла	Точка плавления, °С	Температура испарения, °С	Материал для испарителя					
			вольфрам	молибден	железо	тантал	окись бериллия	корунд
Селен . . .	220	234	+	+	+	—	—	+
Олово . . .	232	875	+	+	—	—	—	+

78

Название металла	Точка плавления, °С	Температура испарения, °С	Материал для испарителя					
			вольфрам	молибден	железо	тантал	окись бериллия	корунд
Кадмий . .	320	268 (возгоняется)	+	+	+	—	—	+
Свинец . .	327	727	—	—	+	—	—	+
Цинк . . .	419	350 (возгоняется)	+	+	+	—	—	+
Магний . .	651	445 (возгоняется)	+	+	—	+	—	+
Алюминий .	660	1188	+	+	—	+	—	—
Серебро . .	960	1046	+	+	—	+	—	+
Медь . . .	1083	1267	+	+	—	+	—	+
Золото . .	1063	1172	+	+	—	—	—	—
Никель . .	1452	1447	—	—	—	—	+	+
Кобальт . .	1490	—	+	—	—	—	+	+
Железо . .	1535	1421	+	—	—	—	+	+
Палладий .	1555	—	+	—	—	—	—	—
Хром . . .	1615	917 (возгоняется)	+	—	—	—	—	—
Платина . .	1773	2054	+	—	—	—	—	—
Молибден .	2625	2482 (возгоняется)	—	+	—	—	—	—
Вольфрам .	3770	3232	+	—	—	—	—	—

Примечание. Тире в графах таблицы означает отсутствие сведений о возможности использования этого материала в качестве испарителя.

Скорость испарения зависит от давления паров в камере, причем скорость тем выше, чем давление ниже. Уменьшение давления в камере снижает возможность окисления и температуру испарения. Скорость испарения зависит также от размера поверхности испарителя.

Непрерывность и стойкость конденсированной пленки зависят от ее адгезии к поверхности конденсации и тщательной предварительной очистки этой поверхности. Поверхность всех

материалов имеет слой адсорбированных газов или паров (главным образом воды), который не удаляется даже при самой скрупулезной очистке. Для отрыва этого слоя необходимо прилагать какую-то энергию. По этой причине одной химической очистки поверхности бывает недостаточно и требуется дополнительная очистка в вакууме. Очистка в вакууме состоит либо в бомбардировке поверхности ионами при тихом электрическом разряде, либо в прогревании ее до высокой температуры в то время, когда идет процесс форвакуумной откачки. Режим разряда для очистки: сила тока — 50—100 ма, напряжение — 1800—2000 вольт, время — 3—4 минуты.

Таким способом можно очищать стекло, кварц и т. п.

По данным В. Н. Рождественского [23], для получения прочного сцепления алюминиевой пленки со стеклом достаточно обработка разрядом в течение 30 секунд.

Толщина пленки зависит от времени испарения и силы тока, затраченной на нагрев испарителей.

Твердость конденсированной пленки зависит от температуры испарителя: чем выше температура, тем выше твердость пленки.

Многие исследователи изучали структуру конденсированных пленок при помощи электронного микроскопа. Большинство пленок состоит из агломератов, образованных миграцией атомов (обусловленной поверхностными силами) после того как атомы сконденсировались на поверхности. Наблюдаемая структура может объяснить электропроводность, оптические свойства и адсорбционную способность пленок. Электрическое сопротивление пленок, полученных испарением, так же как и катодным распылением, выше, чем у массивного металла. Возможно, что причиной этого является агломеративная структура пленок. Сопротивление алюминиевой пленки толщиной 0,00002 мм, полученной испарением, равно $2 \cdot 10^{-5}$ ом · см, в то время как для массивного металла оно составляет $2,8 \cdot 10^{-6}$ ом · см.

В вакууме можно осаждать самые разнообразные металлы, соли и окислы. Качество поверхности пленки (блеск, гладкость) зависит от степени отделки покрываемой поверхности.

Для процесса покрытия имеет значение: 1) форма изделия, 2) количество газа или пара, которое может выделяться в камере в процессе покрытия. Последнее связано со скоростью откачивания, и если скорость достаточно высока для достижения равновесного давления в 10^{-4} мм рт. ст., то можно получить хорошее покрытие. Интересно отметить, что хотя стекло выделяет газ медленно и в небольшом количестве, покрытие линз было одно время очень трудным делом из-за малой скорости откачивания; теперь, благодаря увеличению скорости откачивания, стало возможным осаждение металла на

пластмассы, хотя такие пластмассы, как эфиры целлюлозы, целлофан и т. п., обладают гораздо более высоким газовыделением, чем стекло.

Установки для осаждения металла в вакууме должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1) высокая скорость откачивания, необходимая для того, чтобы обеспечить быстрый рабочий цикл, позволить покрывать материалы, выделяющие газы, и осаждать металлы и соли, выделяющие газы при нагревании;

2) минимум обратного потока жидкости диффузионного насоса, чтобы избежать загрязнения поверхности, подлежащей покрытию конденсированной жидкостью или продуктами разложения.

Металлическое покрытие небольших деталей может быть выполнено под колоколом. Для покрытия больших деталей изготавливают камеры размером до 1,5 м в диаметре и такой же длины.

На рис. 9 и 10 показаны схема и внешний вид установки для испарения металлов в вакууме. Стеклоянная или металлическая камера эвакуируется форвакуумным, а также диффузионным масляным насосом, имеющим скорость без глушителя 1500 л/сек., а с комбинированным глушителем и высоковакуумным краном — 900 л/сек. Скорость откачивания равна 10 л/сек. на литр откачиваемого объема.

Время, необходимое для откачивания камеры форвакуумным и диффузионным насосами при рабочей температуре от атмосферного давления до 10^{-4} мм рт. ст., равно 5 минутам, а время для нагрева камеры до рабочей температуры и последующего охлаждения составляет 25 минут. Поэтому, когда нужно обеспечить высокую скорость откачивания, следует включать высоковакуумный кран между диффузионным насосом и камерой так, чтобы в то время, когда камера находится под атмосферным давлением, насос можно было изолировать. При этом диффузионный насос может постоянно оставаться при рабочей температуре и всегда быть готовым к работе. Перед открытием высоковакуумного крана необходимо эвакуировать камеру, чтобы снизить давление; для этой цели предусматривается обходной кран.

Для ионной бомбардировки применяется трансформатор высокого напряжения мощностью 1,5 кв с тщательно изолированными зажимами для предотвращения проникновения разряда внутрь диффузионного насоса, так как следствием этого может быть проникновение паров масла в камеру.

Подвод тока в камеру осуществляется через основную плиту при помощи демонтируемых изолированных зажимов, которые внутри камеры соединяются с испарителями или электродами для ионной бомбардировки.

Конструкция приспособлений, поддерживающих покрываемые детали, меняется в зависимости от характера деталей.

При покрытии линз, когда особенно важна однородность пленки, их обычно укрепляют на держателе сферической формы с одним испарителем, расположенным вблизи центра радиуса кривизны. При покрытии больших плоских поверхностей

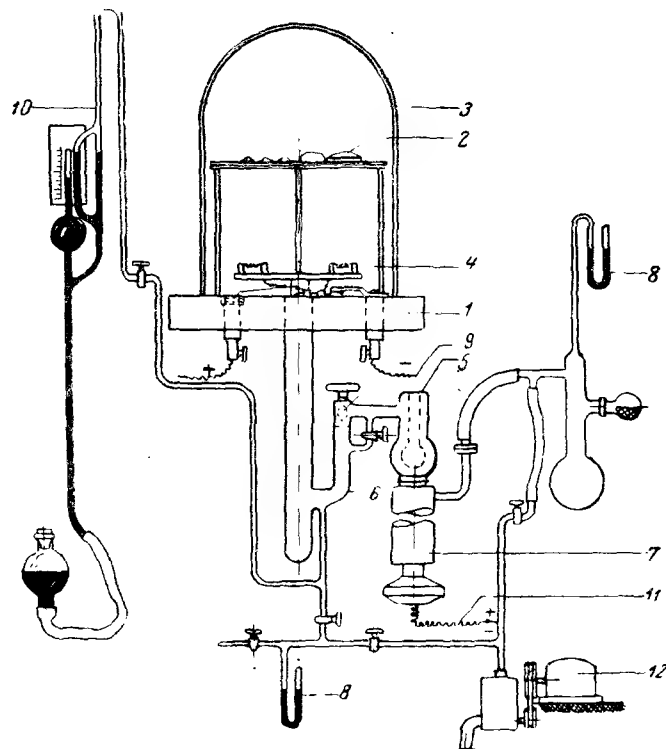


Рис. 9. Схема установки для испарения металлов в вакууме: 1 — стеклянная или металлическая плита; 2 — покрываемый объект; 3 — стеклянный или металлический колпак; 4 — испарители; 5 — ловушка для паров масла; 6 — труба, через которую ведется откачивание камеры; 7 — диффузионный насос; 8 — манометры; 9 — электрические вводы в камеру; 10 — манометр Мак-Леода; 11 — подогреватели диффузионного насоса; 12 — форвакуумный насос

трудно получить достаточно однородную пленку с одним испарителем, поэтому применяют круговой испаритель, радиус которого должен быть равен радиусу покрываемого изделия; расстояние от испарителя до покрываемой поверхности также должно быть равно радиусу.

Для достижения однородности пленки можно либо применять большое число испарителей, либо — один испаритель, но вращать покрываемое изделие.

Высокий вакуум, требующийся для испарения, обеспечивается комбинацией центробежного механического насоса и диффузионного масляного. Масляный диффузионный насос действует при движении струй паров масла, точно направленных и движущихся с высокой скоростью, которые захватывают молекулы воздуха, удаляют их и выводят в пространство,

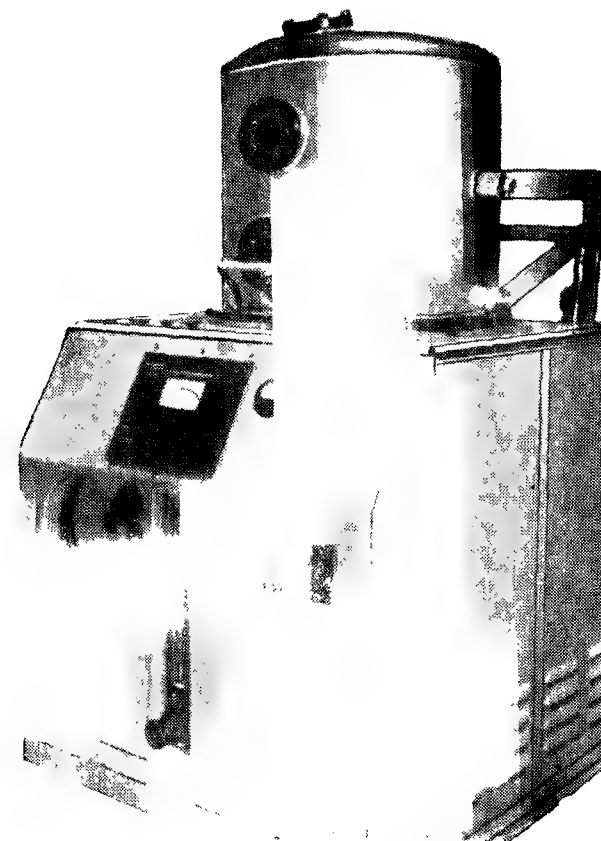


Рис. 10. Внешний вид установки для испарения металлов в вакууме

откуда они выкачиваются центробежным насосом. Для получения нужного потока масляных паров в насосе осуществляется кипячение специально подготовленного масла, обладающего низким давлением паров, с последующим охлаждением паров специальным змеевиком, вследствие чего пары масла конденсируются и возвращаются в нагреватель для многократного использования.

Центробежный насос удаляет воздух при помощи быстро вращающегося эксцентричного цилиндра в камере, наполненной маслом. Цилиндр захватывает порции воздуха из откачиваемого пространства, сжимает его и выкачивает в атмосферу.

Масло обеспечивает смазку между цилиндром и стенками насоса и служит затвором, предохраняющим камеру от обратного засасывания воздуха.

Отечественная промышленность выпускает в настоящее время высокопроизводительные форвакуумные насосы типа ВН-461-М, РВН-20 и ВН-2, обеспечивающие вакуум до $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., и паро-масляные диффузионные насосы типа ММ-40, ЦВЛ-100 и Н-5, обеспечивающие вакуум до $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Для измерения вакуума служат термометрические, ионизационные и магнитные электроразрядные манометры.

Для создания разрежения требуется от 10 до 20 минут, в зависимости от типа и размера камеры; процесс испарения металла занимает около минуты.

Работа может производиться периодическим и непрерывным способом. В камерах периодического действия детали обычно монтируются в зажимах на расстоянии 30—60 см от нити накала.

Камеры непрерывного действия подразделяются на зоны. Детали из отделения с более высоким вакуумом перемещаются в камеру, где испаряется металл, а по окончании покрытия поступают в отделение с более низким вакуумом.

В камерах непрерывного действия значительно снижается время, затрачиваемое на покрытие. Например, пластмассовые зеркала размером 60×60 см покрываются в таких аппаратах за 1 минуту.

В литературе описаны установки непрерывного действия для листового материала, в которых рулон конденсаторной бумаги длиной 150 м может быть покрыт цинком в несколько минут.

Чаще всего для испарения в вакууме применяют алюминий, серебро, золото, цинк и медь. Этим способом можно наносить также некоторые сплавы. Это осуществляется либо путем одновременного испарения компонентов сплава, либо путем нанесения составных частей сплава последовательными слоями и сплавления их в дальнейшем при нагревании.

Не все материалы можно покрывать металлом методом испарения в вакууме. Так, например, пластмассы с большим количеством пластификаторов и других летучих металлизировать очень трудно, так как эти продукты в вакууме испаряются. Для удаления таких продуктов приходится затрачивать дополнительное время. Иногда время, необходимое для эва-

куирования камеры, настолько увеличивается, что делает процесс нецелесообразным.

Если пары удалены не полностью, они могут попасть под металлическое покрытие, что вызывает плохое сцепление пленки с поверхностью формы. Путем испарения в вакууме можно получить металлические пленки толщиной от долей микрона до 3 микронов. Более толстые отложения обычно не получают, так как резко увеличивается время отложения.

Способ испарения металлов в вакууме относительно дорог и требует довольно сложной аппаратуры, но зато применение его обеспечивает высокое качество продукции. Способ применяется в тех случаях, когда нужно точно воспроизвести поверхность (как в звукозаписи), для изготовления высокоотражающих зеркал, полупрозрачных светоделительных пленок (как металлических, так и неметаллических), а также для получения слоев с очень малым отражением, т. е. для просветления оптики. Кроме того, этот способ применяют для получения таких пленок металла, которые другим путем получить нельзя, например пленок алюминия.

Пневматическое распыление металлов

Нанесение проводящего слоя распылением заключается в том, что под действием ацетилено-кислородного пламени или электрической дуги металл расплавляется и при помощи сжатого воздуха распыляется на мельчайшие частицы, которые направляются на покрываемую поверхность изделий. Частицы металла ударяются о поверхность покрываемых изделий и образуют сравнительно шероховатое покрытие.

Процесс распыления металлов позволяет наносить покрытия на изделия любой формы и величины.

Металлизация осуществляется при помощи специальных газовых или электродуговых аппаратов. В Советском Союзе применяют [24] преимущественно электрометаллизационные аппараты. ВНИИАвтогеном разработаны электрометаллизационные аппараты (например, тип ЭМ-3) и газовые инжекторные пистолеты (например, тип ГПМ-1).

В зависимости от того, в какой форме металл находится в распылительных аппаратах — в проволоке, порошке или в расплавленном виде, способы распыления несколько меняются. Для каждой из этих групп разработан специальный распылительный аппарат (пистолет).

Пистолет для проволоки применяется для любого металла, который можно получить в форме проволоки. Обычно величина диаметра пистолета зависит от температуры плавления проволоки. Стандартный диаметр — 1—1,5 мм, но применяют и большие размеры. Пистолеты с малым диаметром про-

локи применяются при покрытии малых поверхностей, с большим диаметром — при больших поверхностях.

Для распыления проволоки требуется: пистолет, проволока, сжатый воздух, кислород, горючий газ и аппаратура для сжатия воздуха. Проволока должна быть стандартного диаметра в катушках или барабанах. Питание пистолета проволокой осуществляется при помощи маленькой воздушной турбины. В выпускном отверстии пистолета зажигается пламя, которое поддерживается кислородом и любым горючим газом (угольный газ, водород, пропан, бутан и т. п.). Питание этими газами контролируется регулировочными клапанами и манометром, относительные количества определяются составом проволоки, ее температурой плавления и диаметром. Расплавленный металл распыляется и переносится на деталь сжатым воздухом на расстояние от 50 до 150 см.

Пистолет для порошка применяется при распылении металлов, которые можно получить в форме тонкого порошка. Этот пистолет значительно отличается от описанного выше системой питания порошком горячего сопла. Порошок подается из резервуара в пистолет по принципу инжектора.

Пистолеты для расплавленного металла используются при распылении металлов с невысокой температурой плавления. Пистолет для расплавленного металла похож на пистолет для распыления порошка, но не имеет движущихся частей для питания металлом. Расплавленный металл, загруженный в кованный железный контейнер пистолета, подогревается горелкой, которая является составной частью пистолета и действует путем инъекции сжатого воздуха подобно горелке Бунзена.

При применении способа распыления пленки металла получаются шероховатые, грубые и толстые, структура отложения — неплотная, пористая. Минимальная толщина покрытия, которую можно получить этим путем, — 0,02 мм.

В гальванопластике пневматическое распыление металла применяется как самостоятельный способ металлизации непроводников.

Глава IV

НАНЕСЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО СЛОЯ

Общие сведения о разделительных слоях

Для получения гальванопластических металлических копий с металлических же форм, на последние наносят так называемый разделительный слой, делающий возможным отделение наращенной копии от исходной формы. Разделительными слоями могут служить пленки из оксидов и солей металлов, а

также из графита и диэлектриков (масла, воска, желатина, альбумина).

Сущность действия разделительного слоя состоит, по Регьеру [3], в том, что этот слой, располагаясь между основным и наращиваемым металлом, препятствует образованию общей кристаллической решетки, т. е. сращиванию. Благодаря тому, что сцепление разделительного слоя с металлом меньше, чем сцепление отдельных частиц металла между собой, последующий после наращивания разъем происходит по разделительному слою.

Возможность получения гальванопластическим путем чрезвычайно точных копий основывается на исключительно малой толщине разделительного слоя: он настолько тонок, что не обнаруживается ни микроскопически, ни аналитически.

Разделительные слои должны отвечать следующим требованиям:

а) омическое сопротивление разделительного слоя должно быть не настолько велико, чтобы воспрепятствовать прохождению нужного для электролиза тока;

б) разделительный слой должен покрывать деталь равномерно и полностью;

в) разделительный слой не должен растворяться в электролите или восстанавливаться катодно за то время, пока успеет обсесть плотный беспористый защитный слой металла.

Следовательно, действенность разделительного слоя зависит от состава электролита и условий, при которых происходит наращивание. Слой, удовлетворительной в кислом электролите, может оказаться негодным в щелочном, а слой, удовлетворительный в холодном сернокислом электролите, может оказаться ненадежным в горячем хлористом электролите. Поэтому правильный выбор разделительного слоя чрезвычайно важен.

Металлические формы применяются многократно и подвергаются поэтому повторным нанесениям разделительного слоя; но даже формы из легкоплавких металлов, применяемые один раз, нуждаются в разделительном слое для снижения потерь металла при выплавлении формы по окончании наращивания.

Способы нанесения разделительных слоев можно разбить на следующие четыре группы:

- а) механическое нанесение разделительных слоев;
- б) химическое нанесение разделительных слоев;
- в) электролитическое нанесение разделительных слоев;
- г) самопроизвольное образование разделительных слоев.

Механическое нанесение разделительных слоев

Первоначально разделительный слой готовили из диэлектриков, которые наносились в слоях ничтожной толщины. Так, применяли смачивание растворителем (эфиром, бензином или

спиртом), по испарении которого оставалась тончайшая пленка от растворенных в нем высококипящих погонов жиров или восков. Масляные или восковые слои можно наносить на сухие формы щеткой или погружением форм в растворы, причем необходимо принимать меры предосторожности, чтобы слои были одинаковой толщины, так как они обладают высоким омическим сопротивлением.

Для нанесения механических разделительных слоев рекомендуются следующие рецепты:

а) раствор пчелиного воска (от 0,05-процентного до 0,5-процентного) в скипидаре, содержащем 1% сероуглерода;

б) раствор 100 г пчелиного воска и 50 г канифоли в 1 литре четыреххлористого углерода, в который введено 400 г графита.

Применение восковых слоев обычно ограничивается ваннами, работающими при комнатной температуре.

Для горячих ванн предложено пользоваться восками, которые имеют высокую температуру плавления. В качестве примера можно привести карнаубский воск с температурой плавления около 127°. Растворителями могут быть спирт, бензин или эфир.

И. Я. Сирак [25] предлагает способ нанесения разделительного слоя погружением металлических форм в раствор лиофильных коллоидов (желатина, альбумина, агар-агара, пептона и т. д.), причем на поверхности металла образуется адсорбированная пленка.

Ю. В. Баймаков [26] рекомендует раствор 25 мг желатина или 30 мг яичного альбумина в литре воды.

Эти разделительные слои пригодны для любого металла.

Восковые и графитовые пленки особенно облегчают отделение наращенных изделий от форм, благодаря их смазывающему действию.

Химическое нанесение разделительных слоев

В современной гальванопластике чаще всего применяют нанесение разделительных слоев химическим путем из солей тяжелых металлов, не растворяющихся в электролите ванн. В зависимости от металла, из которого изготовлена форма, на нем могут быть образованы оксидные, сульфидные, хроматные, иодидные и селенидные пленки. Оксидные пленки, помимо того, образуются на некоторых металлах при обработке их хроматами и другими окислителями.

Сульфидные пленки могут быть образованы на большинстве металлов — свинце, меди, серебре, железе, никеле, при обработке поверхности 1-процентным раствором сернистого натрия.

Для получения селенидной пленки на меди рекомендуется раствор селеновой кислоты, содержащий 5% селена, или раствор, полученный растворением порошка селена в концентрированной азотной кислоте с последующим разбавлением в 100 раз. При обработке этими растворами на поверхности меди образуется пленка, окраска которой постепенно меняется от красной к синей и, наконец, к серой. Когда поверхность становится серой, это значит, что она готова к покрытию.

Хроматные пленки на серебре и свинце получают погружением формы в раствор, содержащий 1 г/л двуххромовокислого калия.

С. М. Кочергин [27] нашел, что различные вещества, в зависимости от возрастания их способности к созданию разделительного слоя на никеле, при одинаковой концентрации располагаются в следующем порядке: двуххромовокислый калий, двуххромовокислый аммоний, хромовый ангидрид. При повышении концентрации растворов повышается скорость создания пленки.

Иодидные пленки на серебре получают в разбавленных растворах иода.

Формы из сплава свинца и висмута (которые применяются для производства трубок Пито и удаляются после наращивания путем выплавления) обрабатывают анодно в серной кислоте, вследствие чего на поверхности образуется разделительный слой из перекиси свинца.

Для особо точных работ применяют разделительные слои, приготовленные на поверхности серебра или никеля (если форма сделана из другого металла, ее предварительно химически или гальваностегически серебруют или никелируют).

Для нанесения разделительного слоя поверхность металла обливают или обтирают слабым раствором соответствующей соли (нанесение разделительного слоя может быть выполнено и погружением в растворы солей).

Одной из наиболее хороших разделительных солей является двуххромовокислый калий.

Толщина разделительного слоя зависит от концентрации соли и времени выдержки в растворе. Если разделительный слой очень груб, возможны искажения копий, получение пятен и гофра, если он слишком тонок, есть опасность срастания формы с наращиваемой копией.

Для более кислых электролитов следует наносить более толстые разделительные слои.

После нанесения разделительного слоя форму быстро промывают и сейчас же завешивают в ванну, обязательно под ток, во избежание растворения разделительного слоя.

Ниже приводятся примеры приготовления разделительного слоя путем химического изменения поверхности.

а) Разделительный слой на меди для наращивания меди (применяется в производстве матриц для граммофонных пластинок). 75 г азотнокислого серебра растворяют в 200 мл дистиллированной воды, 75 г хлористого натрия — в 200 мл дистиллированной воды; растворы в темноте сливают вместе.

Полученный раствор декантируют и осадок хлористого серебра хорошо промывают. Затем растворяют осадок в 250 г цианистого калия, растворенных в 1 л дистиллированной воды, фильтруют и доводят до уд. веса 1,03. Готовый раствор замешивают с мелом в кашницу. Для серебрения форму натирают этой кашницей при помощи мягкой щетки из козьей шерсти около 2 минут, затем смывают кашницу водой и остатки мела удаляют, споласкивая 5-процентным раствором серной кислоты, которую тщательно смывают водой. После этого форму обливают спиртом с незначительным содержанием иода (0,01 г/л) или водным раствором многосернистого натрия (содержащим 5 г серы на литр). Роль мела в кашнице сводится к полирующему действию.

М. В. Белов [2] предложил растворять хлористое серебро не в цианистом калии, а в растворе гипосульфита (50 г гипосульфита на литр).

Для менее ответственных работ разделительный слой на меди для наращивания меди готовят проще. Поверхность тщательно обезжиривают до полного смачивания, промывают водой и обливают 3-процентным раствором серной печени до образования пленки, заметной по изменению цвета поверхности.

б) Разделительный слой на меди для наращивания никеля. Поверхность тщательно обезжиривают, хорошо промывают и погружают в свежеприготовленный 0,3-процентный раствор двуххромовокислого калия на 5—7 минут.

в) Разделительный слой на никеле для наращивания никеля. Поверхность тщательно обезжиривают, хорошо промывают и погружают в свежеприготовленный 0,3-процентный раствор двуххромовокислого калия на 15—20 секунд.

г) Разделительный слой на свинце для наращивания железа из горячих сильноокислых электролитов (способ предложен Ф. С. Степачевым). Поверхность свинца графитируют после предварительной обработки в концентрированном горячем (температура 70°) растворе двуххромовокислого калия (100—150 г/л) в течение 5—10 минут. Такая обработка свинцовой формы позволяет производить гальванопластическое наращивание железа в горячих (100—105°) и очень кислых (НСl 0,02—0,01 Н) растворах хлористого железа. Осадок железа после электролиза легко отделяется и дает очень четкое воспроизведение всех деталей формы.

Электролитическое нанесение разделительных слоев

В то время как пленки, полученные путем химического изменения поверхности, зависят от металла формы, гальванические пленки могут быть нанесены на металлы и сплавы любого состава.

Известным разделительным слоем является гальванический хром. Его действительность обусловлена тем, что он покрыт слоем окиси, которая самопроизвольно возобновляется. Разделительными слоями могут также служить гальванически осажденные мышьяк и сурьма.

Отложение мышьяка ведут из электролита, содержащего 10% трехоксида мышьяка, 3% углекислого натрия и 0,5% цианистого натрия. Ванна работает при температуре 30—40°, плотность тока — 0,5 а/дм², аноды — графитовые.

В некоторых случаях, например для получения тонких железных отложений на железных формах в горячем хлористом электролите, разделительным слоем может служить гальванически осажденная окись молибдена. Было предложено нанести разделительный слой электроосаждением металлов шестой группы периодической системы, особенно вольфрама или молибдена, с применением электролита следующего состава: в 1 л воды — 20 г молибдата аммония и 15 г хлористого аммония. Аммиак добавляют до явной щелочной реакции. В качестве анода применяют уголь. Рекомендуются добавлять в электролит сульфиды или роданиды.

Самопроизвольное образование разделительных слоев

Гальванические покрытия не пристаю́т к некоторым металлам, если они специально не подготовлены. Из таких металлов можно готовить постоянные формы, используя их без нанесения дополнительных разделительных слоев. Причиной отсутствия сцепления отложения с металлом является наличие на поверхности таких металлов оксидного слоя. Хромовые и хромоникелевые стали самопроизвольно образуют окисные пленки и, следовательно, могут применяться в качестве материала для постоянных форм. Так, например, Баймаков, Павлов и др. [28] использовали для получения лент гальванопластической формы из нержавеющей стали. Постоянные формы готовят также из алюминия, так как его поверхность покрыта самопроизвольно образующейся пленкой окиси алюминия.

Можно производить гальванопластическое наращивание на формы, приготовленные из обычной белой жести, без какого-либо дополнительного разделительного слоя. Осадок легко отделяется благодаря образованию на поверхности белой жести пленки из окиси олова. Следует только помнить, что вследствие растворимости окиси олова как в кислых, так и в щелочных электролитах такие формы могут быть использованы

лишь очень короткое время, после чего разделительный слой разрушается.

Формы из дюрайрона и кремнистого чугуна хорошо служат почти при всех условиях, что объясняется наличием на их поверхности кремнистой пленки, чья устойчивость не зависит от условий окисления. Применение кремнистого чугуна ограничено, так как его нельзя обрабатывать — он хрупок и легко приобретает поверхностные дефекты. Было также предложено применять постоянные формы из хромистых силицидов.

Глава V

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА ПО ПРОВОДЯЩЕМУ И РАЗДЕЛИТЕЛЬНОМУ СЛОЯМ

Контактирование

В гальванопластике металл осаждают либо на металлические формы, покрытые разделительным слоем, либо на неметаллические формы и изделия, покрытые проводящим слоем.

При осаждении металла на металлические формы способы контактирования не отличаются от принятых в гальваностегии и осуществление их не представляет затруднений.

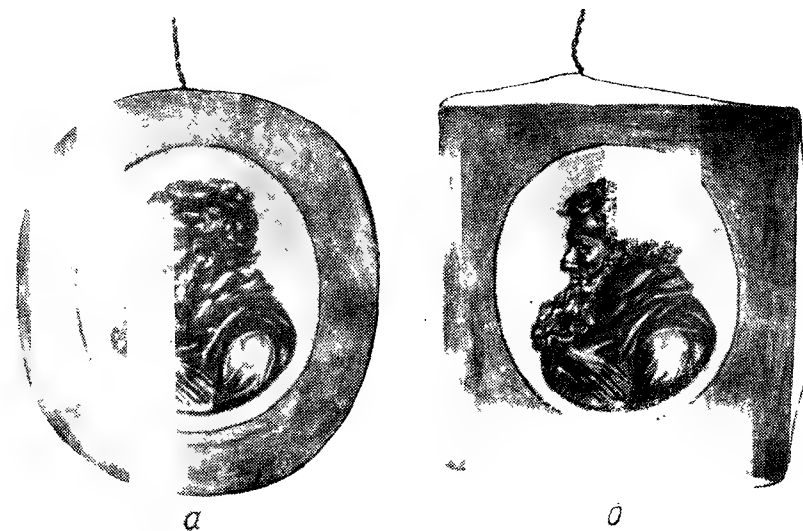
При осаждении металла на неметаллические формы контактированию приходится уделять особое внимание. Это вызывается тем, что проводящий слой обычно очень тонок и поэтому представляет значительное электрическое сопротивление. Кроме того, проводящий слой чрезвычайно легко нарушить механически — прорезать, поцарапать и т. д., причем такие нарушенные места, естественно, не покрываются металлом. Очень часто брак при гальванопластическом наращивании следует отнести только за счет непродуманного или неправильно выполненного контакта. Контактирование можно осуществлять до и после нанесения проводящего слоя. Контактное приспособление должно плотно прилегать к проводящему слою, но в то же время не нарушать его (не прорезать). Площадь контакта должна быть достаточно большой, чтобы пропустить необходимую для осаждения металла силу тока и не создавать значительных переходных сопротивлений.

Для того чтобы первичное осаждение металла проходило быстро и, по возможности, равномерно, лучше делать контакт не местный (точечный), а круговой, по периферии изделия.

Обычно площадь, покрытая контактным приспособлением (фольгой, проволокой), по окончании наращивания должна быть отделена от готового изделия, поэтому монтировать кон-

такт следует за пределами рабочей поверхности формы, на специально предусмотренных участках (поля для контакта).

Проводники для контактирования должны быть из медной мягкой, отожженной проволоки, тщательно очищенной и протравленной. Диаметр проволоки в зависимости от размера форм может колебаться от 0,2 до 2 мм. Для обеспечения лучшего контакта необходимо следить за тем, чтобы проволока плотно прилежала к проводящему слою. Часто для увеличения площади контакта под проволоку подкладывают свинцовую или медную фольгу. На рис. 11 показаны примеры правильного и неправильного контактирования форм. Из рисунка видно, что конфигурация форм имеет значение для правильного контактирования.



Р и с. 11. Контактирование форм:
а — правильно; б — неправильно

Если форма целиком покрыта проводящим слоем, например путем химического серебрения, а наращиванию подлежит только лицевая сторона, то тыловую сторону, во избежание потерь наращиваемого металла, обычно изолируют лаком (или воском) или механически удаляют (счищают) проводящий слой.

В случаях, когда покрываемая форма выполнена из материала с малым удельным весом, способного плавать на поверхности электролита, а не погружаться в него, на форму или на контактную проволоку подвешивают дополнительный груз из непроводящего материала, не растворяющегося в данном электролите. Удобно пользоваться грузами, отлитыми из свин-

ца и изолированными лаком или восковым сплавом. В контактных приспособлениях для наращивания толстых слоев металла, с целью предотвращения роста дендритов по краям формы, следует применять экраны из непроводящего материала. Форму и размер экранов подбирают экспериментально для каждого частного случая.

Первичное покрытие металлом

Перед завешиванием форм в ванну необходимо быть уверенным в том, что вся поверхность, покрытая проводящим слоем, свободна от механических загрязнений и полностью смачивается водой или электролитом. Для лучшего смачивания поверхность проводящего слоя перед завешиванием в ванну обрабатывают специальными растворами.

Способы химической обработки проводящего слоя перед завешиванием в электролит меняются в зависимости от материала формы, характера проводящего слоя и электролита ванны первичного покрытия, называемого в производстве «затяжкой».

Так, например, если проводящий слой на восковую форму нанесен графитированием, то форму перед затяжкой медью обрабатывают 50-процентным водным раствором этилового спирта или смесью электролита ванны («затяжки») со спиртом в отношении 1:1.

По Баймакову [26], для этой цели вместо этилового спирта можно применять метиловый, если он не содержит примесей ацетона. Введение метилового спирта в электролит в количестве до 25 г/л не ухудшает работы ванн.

Формы, покрытые проводящим слоем путем химического серебрения, перед затяжкой в никелевом электролите рекомендуется обрабатывать сульфированным спиртом (этил-серной кислотой) или смесью электролита и этилового спирта в отношении 3:1.

В некоторых случаях, при изготовлении особо точных изделий, необходимо, чтобы проводящий слой, например золотой, при отделении наращенного изделия от формы полностью перешел на металл, а не остался целиком или частично на форме.

И. П. Лященко, Т. Н. Олениной и др. [29] разработан способ обработки проводящего слоя перед затяжкой, обеспечивающий полный переход золота на изделие; при этом устраняется пятнистость и неоднородность поверхности наращенной копии. По этому способу форма, покрытая золотым проводящим слоем, нанесенным вакуумкатодным распылением, последовательно обрабатывается растворами сернистого натрия и спирта, что гарантирует сращивание меди с золотом.

После химической обработки формы ее, не промывая водой, быстро переносят в ванну для затяжки.

Завешивание изделий в ванны, во избежание растравливания проводящего слоя, лучше проводить под током, тщательно следя за тем, чтобы в углубленных участках не пристали пузырьки воздуха, так как в этих местах форма не затянется металлом. Если пузырьки все же образовались, их можно удалить мягкой кистью, располагая форму горизонтально под слоем электролита или периодически выгружая ее из электролита на несколько секунд; при этом пузырьки на воздухе лопаются. Пузырьки воздуха можно удалять также путем резкого постукивания деревянным молотком по катодной штанге. Формы глубокого и сложного профиля следует погружать в ванну постепенно, вытесняя воздух электролитом.

Формы, покрытые проводящим слоем, нельзя наращивать в сильноокислых электролитах, с воздушным перемешиванием и подогревом, так как в таких ваннах проводящий слой разрушится до того, как форма успеет полностью покрыться металлом.

Первичное покрытие металлом по проводящему слою необходимо проводить в слабокислых электролитах, при режимах, обеспечивающих мягкость отлагающегося металла, так как в противном случае металлическая пленка может, за счет сил внутреннего напряжения в металле, оторваться от формы. Электролит первичного покрытия не должен быть химически активным по отношению к проводящему слою.

Для затяжки по проводящему слою можно применять как медные, так и никелевые электролиты. В качестве типичного примера приводим следующий состав электролита и режим работы:

Состав электролита

Медь сернокислая, г	140—160
Серная кислота, г	12—15
Этиловый спирт, мл	30—50
Вода, л	1

Режим работы

Плотность тока, а/дм ²	1—5
Температура, °С	25—30

Процесс затяжки во многом определяется характером проводящего слоя. Так, например, затяжку проводящего слоя, нанесенного химическим серебрением, обычно проводят в медных электролитах. Если же серебряный проводящий слой нанесен вакуумкатодным распылением, то затяжку медью очень трудно осуществить и приходится прибегать к первичному покрытию в никелевых электролитах.

Одним из важных требований к осадкам никеля в гальванопластике является отсутствие внутренних напряжений в металле, за счет чего возможно появление таких дефектов, как гофр, морщины и даже отрыв никелевой пленки от поверхности формы. Кроме того, очень важно, чтобы в никелевом покрытии сочетались такие свойства, как высокая твердость, эластичность и вязкость. На рис. 12 показаны ванны для первичного покрытия никелем по проводящему слою, установленные в Государственном Доме звукозаписи.

Для первичного покрытия никелем по проводящему слою рекомендуются электролиты, приведенные в табл. 13.

Таблица 13

Состав электролитов для первичного покрытия никелем

Наименование химикатов и режим работы	Номера электролитов			
	1	2	3	4
Никель сернокислый ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л	125—145	50	70	240
Магний сернокислый ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л	20—25	16	—	—
Борная кислота (H_3BO_3), г/л	25—30	13	—	30
Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), г/л	15—40	—	—	—
Аммоний сернокислый $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, г/л	—	9	—	2
Аммоний хлористый (NH_4Cl), г/л	—	6	5,5	—
Никель хлористый ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), г/л	—	—	—	23
Никель муравьинокислый $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2]$, г/л	—	—	—	15
Кобальт сернокислый ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л	—	—	—	3
Режим работы:				
Плотность тока, а/дм ²	0,1—0,3	0,6 0,7	0,5—1,5	5,4
Температура, °C	19—23	37—43	25—35	48
pH	5,3	5,8—6,2	6,0—6,4	4,6—4,8

Первый электролит в этой таблице, предложенный И. П. Лященко [30], применяется для первичного покрытия по серебру, нанесенному вакуумкатодным распылением, второй — для затяжки по золоту, нанесенному вакуумкатодным распылением, третий — для затяжки по графиту, четвертый — для использования в полиграфии.

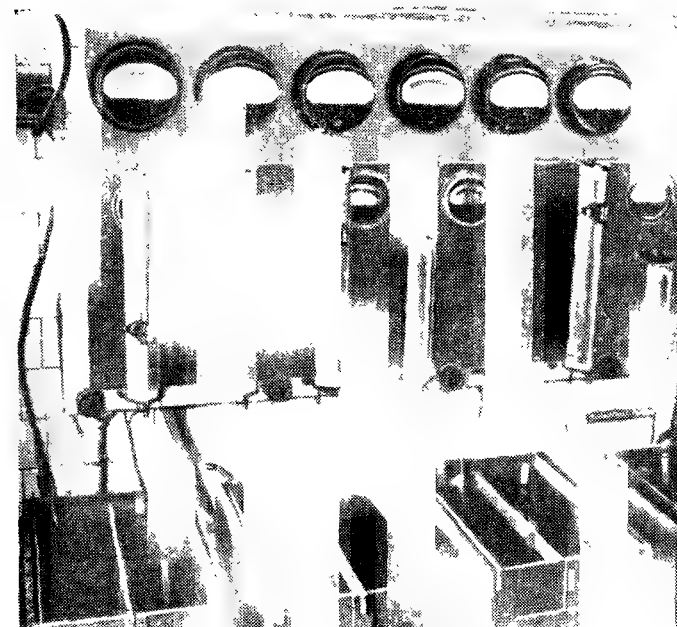


Рис. 12. Ванны для первичного покрытия никелем по проводящему слою, установленные в Доме звукозаписи

При осаждении никеля на графитовый проводящий слой рекомендуется вводить в электролит соли аммония, так как их отсутствие ведет к получению дефектных осадков. Это можно объяснить следующим образом: pH в прикатодной пленке выше, чем в остальном объеме электролита. При $\text{pH} = 7$ выпадает гидроксид никеля, что ведет к образованию шероховатого покрытия. Соли аммония предотвращают осаждение гидроксида никеля, так как являются буфером в этих пределах pH и тем самым не дают повыситься pH до значения, при котором выпадает гидроксид никеля.

Кислотность никелевых электролитов, применяемых в гальванопластике, обычно ниже, чем в гальваностегии. В гальванопластических никелевых ваннах pH поддерживают в пределах 5,5—6,5, так как чем выше pH, тем мягче осадок никеля и тем меньше хрупкость никелевой пленки.

Температура электролита также оказывает влияние на свойства осадка. Чем выше температура, тем мягче покрытие и тем больше допустимая плотность тока. При работе с восковыми формами допустима температура до 35°, при работе с металлическими формами, например свинцовыми, температуру можно доводить до 50°.

Электролит, предложенный для использования в полиграфии, отличается тем, что для уменьшения внутренних напряжений в осадке и получения твердых и одновременно эластичных осадков в него введена соль кобальта. Допустимая плотность тока в этом электролите выше обычно рекомендуемой для никелевых электролитов.

В процессе затяжки никелем очень важно поддерживать стабильность температуры электролита в течение всего времени осаждения в пределах $\pm 1^\circ$. При колебаниях температуры электролита в осадках никеля появляются значительные внутренние напряжения, способные привести к растрескиванию или отрыву осадка от формы.

Никелевые электролиты для первичного покрытия необходимо готовить из чистых солей и периодически фильтровать через активированный уголь. Аноды должны быть никелевые марки Н-1.

Выбор металла для первичного наращивания диктуется не только характером проводящего слоя, но и требованиями к готовому изделию. Так, например, в случаях, когда наращенную копию нужно обрабатывать механически, например вносить какие-либо исправления граверным путем, затяжку выполняют медью, так как медь мягче никеля и граверу легче ее обрабатывать.

Если наращенное изделие в свою очередь будет обращено в форму для дальнейшего размножения, то затяжку лучше проводить никелем, так как на никелевую поверхность очень удобно наносить разделительный слой: она не подвержена окислению в такой степени, как медная. Если наращенное изделие по условиям эксплуатации должно иметь на внутренней поверхности слой какого-либо металла, например серебра, то первичное покрытие проводят в серебряной ванне. Если форма приготовлена из цинкового сплава, первичное покрытие должно быть осуществлено в цианистом медном электролите и т. д.

В ваннах для первичного покрытия обычно отсутствует перемешивание, и процесс идет при небольших плотностях тока. Поэтому нецелесообразно проводить полное наращивание толстых слоев металла на таком режиме. Обычно процесс затяжки продолжается от 30 минут до 2 часов, и по достижении первичным слоем толщины в 2—15 микронов изделия переносят в более концентрированные ванны, работающие с переме-

шиванием и подогревом и допускающие более высокие плотности тока.

При переносе форм из ванн первичного покрытия в ванны наращивания следует соблюдать ряд предосторожностей. Так, если затяжка металлом производится никелем, нужно помнить о том, что свежая никелевая поверхность на воздухе очень быстро пассивируется. Пассивная пленка препятствует прочному срастанию никеля с металлом при последующем наращивании. Поэтому форму после покрытия никелем нужно немедленно, не промывая водой, обработать активирующим раствором и омеднить. В качестве активирующего раствора рекомендуются 10-процентный раствор серной кислоты, после обработки которым форму, не промывая водой, завешивают в ванну для покрытия медью. Покрытие никелевой пленки медью нужно вести в слабокислом электролите при низких плотностях тока, так как иначе тонкая пленка никеля на непроводнике при большой плотности тока может сгореть.

Для покрытия по никелю рекомендуются следующие электролиты и режим работы:

Состав электролита

	I	II
Медь сернокислая, г/л	225—240	120—160
Серная кислота, „	20—30	10—15
Спирт этиловый, „	5—10	5—10

Режим работы

Температура, °C	27 $\pm$ 2	25 $\pm$ 2
Плотность тока, а/дм ²	3—5	1—3
Перемешивание	Сжатым воздухом	Отсутствует

Форму, затянутую никелем и медью, можно переносить в ванну наращивания при высоких плотностях тока либо хранить на промежуточном складе, если в процессе наращивания есть перерывы.

При затяжке форм, выполненных из воска, стекла и других материалов, чувствительных к колебаниям температур, очень важно соблюдать правильный температурный режим. Такая форма перед заведением в ванну должна быть доведена до температуры электролита. В случаях, когда требуется промывка, вода также должна иметь температуру электролита. Допустимый перепад температур при переносах из ванн в ванну и промывках 2—3°. В случае несоблюдения этого условия может получиться, вследствие температурных перепадов и разных коэффициентов расширения металла и непроводника, отслоение металла от формы, а если металлом покрывается стеклянная форма, она может растрескаться.

Для первичного покрытия металлических форм с нанесенным разделительным слоем рекомендуются следующие электролиты и режим работы:

Состав электролита

	I	II
Никель сернокислый, г/л	140—160	130—170
Борная кислота, "	20—30	20—30
Магний сернокислый "	25—30	15—20
Натрий сернокислый, "	180—200	—
Калий хлористый, "	5—10	—
Натрий хлористый, "	—	10—15

Режим работы

Температура, °C	35—38	40—45
Плотность тока, а/дм ²	0,5—0,8	0,3—0,5
Кислотность, pH	3,6—5,8	4,4—4,8

Формы, затянутые никелем, не промывая водой, переносят в электролит для быстрой затяжки медью следующего состава:

Состав электролита

	I	II
Медь сернокислая, г/л	80—125	210—220
Серная кислота, "	40—60	25—30

Режим работы

Температура, °C	20—25	20—25
Плотность тока, а/дм ²	1,0—3,0	1,5—5,0

В электролите для быстрой затяжки формы выдерживают всего несколько минут, до омеднения никеля. Большая концентрация кислот в этом электролите обеспечивает активирование поверхности никеля и прочное срастание меди с никелем. Как только форма затянулась медью, ее переносят в менее кислый электролит следующего состава:

Состав электролита

	I	II
Медь сернокислая, г/л	180—200	200—230
Серная кислота, "	25—30	15—20

Режим работы

Температура, °C	20—25	20—25
Плотность тока, а/дм ²	1,5—5,0	1,5—5,0

При наращивании металла на неразрушаемые металлические формы, в случае повреждения разделительного слоя, возможен брак-прирост. Такой брак ведет к гибели и формы, и изделия. Отсюда вытекает необходимость строго соблюдать режим первичного покрытия по разделительному слою. Многоступенчатость затяжки и наращивания металлических форм вызвана необходимостью: 1) обеспечить сохранность разделительного слоя до полного покрытия его металлом, так как при повреждении разделительного слоя на неразрушаемой (т. е. невыплавляемой и нерастворяемой) металлической форме возможен брак-прирост; б) обеспечить отсутствие внутренних напряжений в наращиваемом металле, чтобы предотвратить отрыв копии от формы в процессе наращивания.

Глава VI

НАРАЩИВАНИЕ ТОЛСТЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛА

Общие сведения

Основными требованиями к электролитам для наращивания металла в гальванопластике являются:

- 1) высокая производительность, вытекающая из необходимости наращивать толстые слои металла;
- 2) высокая рассеивающая способность, связанная с тем, что наращиваемое изделие должно иметь одинаковую толщину на любом участке поверхности;
- 3) высокие механические свойства осаждаемого металла, особенно необходимые в тех случаях, когда изделие, полученное гальванопластикой, является инструментом, например матрицей для прессования.

Необходимо отметить, что к металлу, осаждаемому гальванопластикой, предъявляются противоречивые требования. С одной стороны, он должен быть достаточно твердым, для того чтобы гальванопластические копии не мялись в процессе изготовления (при механической обработке, обточке, разьеме и т. д.) и в процессе эксплуатации (например, не развальцовывались при прессовании); с другой стороны, металл не должен быть слишком твердым, так как чрезмерные внутренние напряжения ведут к короблению копий, отрыву их от форм в процессе наращивания и связанной с этим гибели формы и копии. Металл не должен быть хрупким.

Больше всего этим требованиям отвечают электролиты для осаждения меди, никеля и железа, получившие наибольшее распространение в гальванопластике.

В табл. 14 приведены сравнительные характеристики металлов, наращенных гальванопластически.

Таблица 14

Механические свойства металлов, полученных электроосаждением

Название металла	Твердость по Виккерсу	% удлинения	Сопротивление разрыву, кг/см ²
Медь	80	22	2520
Железо	240	15	3500
Никель мягкий	140—160	30	3570
Никель средний	230—260	21	6860
Никель твердый	350—475	6	10500

Для улучшения механических свойств изделия в гальванопластике часто применяют многослойное наращивание; при этом чередуют осаждаемые слои металла, создавая, таким образом, необходимое сочетание свойств металла.

Наращивание меди

Сернокислые медные электролиты, получившие широкое применение в гальванопластике, отличаются высокой концентрацией сернокислой меди и серной кислоты и работают при высоких плотностях тока.

В табл. 15 приводятся типичные составы электролита и режимы работы для наращивания толстых слоев меди.

Таблица 15

Состав электролитов для гальванопластического наращивания толстых слоев меди

Название химикатов и режим работы	Номера электролитов		
	1	2	3
Медь сернокислая ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), г/л	240—260	200	200
Кислота серная (H_2SO_4), г/л	60—70	50	30
Антрацен сульфированный, г/л	0,2	—	—
Режим работы:			
Плотность тока, а/дм ²	4—10	2—5	1—3
Температура, °С	37—39	25—38	18—20
Перемешивание	Сжатым воздухом, направленным на катод	Сжатым воздухом, направленным на катод	Отсутствует
	100—110 л/мин	100—110 л/мин	
Фильтрация	Постоянная или периодическая	Постоянная или периодическая	Периодическая

Второй и третий электролит применяются в тех случаях, когда нет необходимости в интенсификации процесса.

Продолжительность осаждения меди подсчитывают по формуле:

$$m = \frac{60000 \cdot a \cdot d}{D_k \cdot C \cdot n}$$

где: m — время осаждения в минутах;

a — толщина слоя в мм;

D_k — плотность тока в а/дм²;

d — плотность осаждаемого металла в г/см³ (для меди 8,95);

C — электрохимический эквивалент осаждаемого металла в г/а-час (для меди 1,186);

n — выход металла по току в процентах (для меди 100).

Если подставить значения постоянных коэффициентов, то формула примет следующий вид:

$$m = \frac{4527 \cdot a}{D_k}$$

где

$$4527 = \frac{60000 \cdot 8,95}{1,186 \cdot 100}$$

Продолжительность осаждения, подсчитанная по приведенной формуле, показана в табл. 16.

Таблица 16

Продолжительность осаждения меди (m) из кислых электролитов (в минутах)

Толщина слоя меди, (а) мм	Плотность тока (D_k), а/дм ²								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,001	4,5	2,25	1,5	1,12	0,9	0,75	0,64	0,56	0,5
0,002	9,0	4,5	3,0	2,25	1,8	1,50	1,29	1,13	1,0
0,003	13,5	6,75	4,5	3,37	2,7	2,25	1,93	1,69	1,5
0,004	18,0	9,0	6,0	4,5	3,6	3,0	2,57	2,25	2,0
0,005	22,5	11,25	7,5	5,62	4,5	3,75	3,21	2,81	2,5
0,006	27,0	13,5	9,0	6,75	5,4	4,5	3,86	3,38	3,0
0,007	31,5	15,75	10,5	7,87	6,3	5,25	4,5	3,94	3,5
0,008	36,0	18,0	12,0	9,00	7,2	6,0	5,14	4,5	4,0
0,009	40,5	20,25	13,5	10,12	8,1	6,75	5,79	5,07	4,5

Таблицей можно пользоваться и в том случае, когда нужно рассчитать время осаждения металла. Для более толстого покрытия и при большей плотности тока. Если, например, требуется определить, за какое время осаждается слой меди толщиной 0,8 мм при плотности тока в 10 а/дм², то, пользуясь таблицей, можно установить, что слой в 0,8 мм при 1 а/дм² вырастет за 3600 минут, а при 10 а/дм² — за 360 минут.

В качестве добавок, улучшающих структуру меди и ее механические свойства, применяются этиловый спирт и сульфированный нафталин (рекомендуются дисульфокислоты нафталина 2—6 и 2—7, трисульфокислота нафталина и собственно сульфированный нафталин — продукт, в котором могут быть в смеси моно-, ди-, три- и тетрасульфокислоты нафталина). Кроме того, рекомендуются такие продукты, как моноэтаноламин, триэтаноламин, декстрин, клей, желатин, сульфитные щелоки и т. п.

Накапливание органических соединений в медном электролите способно вызвать хрупкость осаждаемого слоя, которая связана с включением этих соединений в электролитический осадок. Хрупкость может быть вызвана не только специально введенными добавками, но и продуктами экстракции из гуммированной оболочки ванны (в случае новой резиновой оболочки или продолжительного стояния электролита в ванне без работы) и из материала форм.

Хрупкость отложения можно устранить либо путем окисления накопившихся органических соединений (осуществляемого введением в электролит перманганата калия с последующей фильтрацией электролита), либо путем обработки электролита активированным углем.

Внешними показателями полноты очистки электролита является изменение его цвета — от темнозеленого до обычного синне-голубого цвета растворов медного купороса.

В случаях, когда после введения добавки резко возрастает твердость отложения и появляется коробление наращиваемого металла, обычно бывает достаточно прогреть электролит до температуры 60—70°. Следует отметить, что влияние органических добавок вообще резко снижается при повышении температуры, поэтому верхний предел температуры электролита выбран в 39—40°. Часто перегрев на 1—2° уже ведет к снижению твердости осадка за счет десорбции добавок.

Если при работе с кислыми медными электролитами используют только медные аноды, то содержание медного купороса в электролите в процессе электролиза непрерывно растет, а содержание серной кислоты падает.

Поддерживать постоянное соотношение медного купороса и серной кислоты в электролите можно двумя путями. Первый способ состоит в том, что через определенные промежутки времени отливают некоторое количество электролита, разбавляют

электролит водой (чтобы снизить содержание медного купороса) и добавляют серную кислоту. При этом способе работы теряется значительное количество цветного металла (меди) и резко увеличивается расход серной кислоты.

Второй способ состоит в том, что часть медных анодов заменяют нерастворимыми анодами — свинцовыми, в виде отдельно висящих пластин или контактных полос в анодных мешках.

В соответствии с данными анализа электролита периодически увеличивают или уменьшают площадь работающих нерастворимых анодов и таким образом поддерживают постоянный состав электролита. Этот способ корректировки проверен в производственных условиях Апрельского завода граммофонных пластинок М. Г. Цвигун и О. В. Семенчук. При таком способе работы резко сокращается расход медного купороса и серной кислоты. Но роль свинцовых анодов этим не исчерпывается. Свинцовые аноды имеют значение и для качества осаждаемого металла. Так Л. Г. Богачева (Всесоюзный научно-исследовательский институт звукозаписи) установила, что сульфированный нафталин, введенный в качестве добавки в электролит для наращивания меди, в процессе электролиза окисляется. Одним из промежуточных продуктов окисления сульфированного нафталина является фталевая кислота, которая резко ухудшает качество осаждаемой меди. Устранить вредное влияние фталевой кислоты можно усилением окислительных процессов. Так как окисление фталевой кислоты на медных электродах протекает очень медленно, то для ускорения окисления необходимо вести электролиз на анодах из свинца, на которых окисление фталевой кислоты происходит значительно быстрее. Способ корректировки состава электролита путем использования наряду с медными небольшого количества нерастворимых свинцовых анодов наиболее рационален.

Как известно, рассеивающая способность сернокислых электролитов много ниже соответствующих цианистых. В гальванопластике часто приходится наращивать формы сложного профиля; при этом большое значение имеет равномерность толщины наращиваемого металла. Для повышения равномерности распределения наращиваемого слоя металла по поверхности изделия применяют следующие приемы: 1) анодам придают форму, близкую к конфигурации катода, 2) увеличивают расстояние между анодом и катодом, 3) применяют дополнительные аноды, которые вводят в углубления и внутрь цилиндрических форм, 4) применяют экраны из проводящего материала в виде тонких медных проволок, расположенных на некотором расстоянии от острых краев граней и выступов форм, 5) для плоских изделий создают непроводящие экраны (эбонитовые, гуммированные), защищающие края изделия от излишнего наращивания и связанных с этим потерь металла.

Экран можно готовить из листов пластмассы, не реагирующей с электролитом, и завешивать их на изолированных подвесках снизу и с боков формы для устранения влияния объема электролита. Для экранирования и облегчения отделения осад-

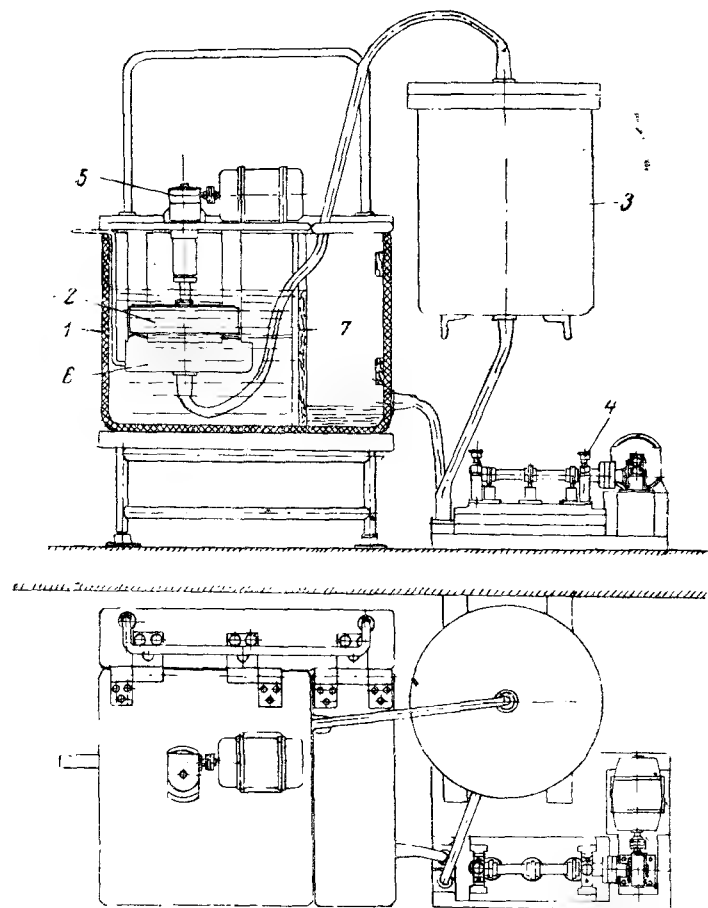


Рис. 13. Схема установки с вращающимся катодом для наращивания толстых слоев меди:

1 — ванна; 2 — вращающийся катод; 3 — фильтр; 4 — насос; 5 — редуктор; 6 — анодная коробка; 7 — перегородка для поддержания постоянного уровня электролита

ка по окончании наращивания рекомендуется поверхность электролита заливать парафином, а на дно ванны помещать непроводящий слой жидкости с более высоким удельным весом, например четыреххлористый углерод.

Для повышения производительности наращивания в последнее время все шире внедряются установки с вращающи-

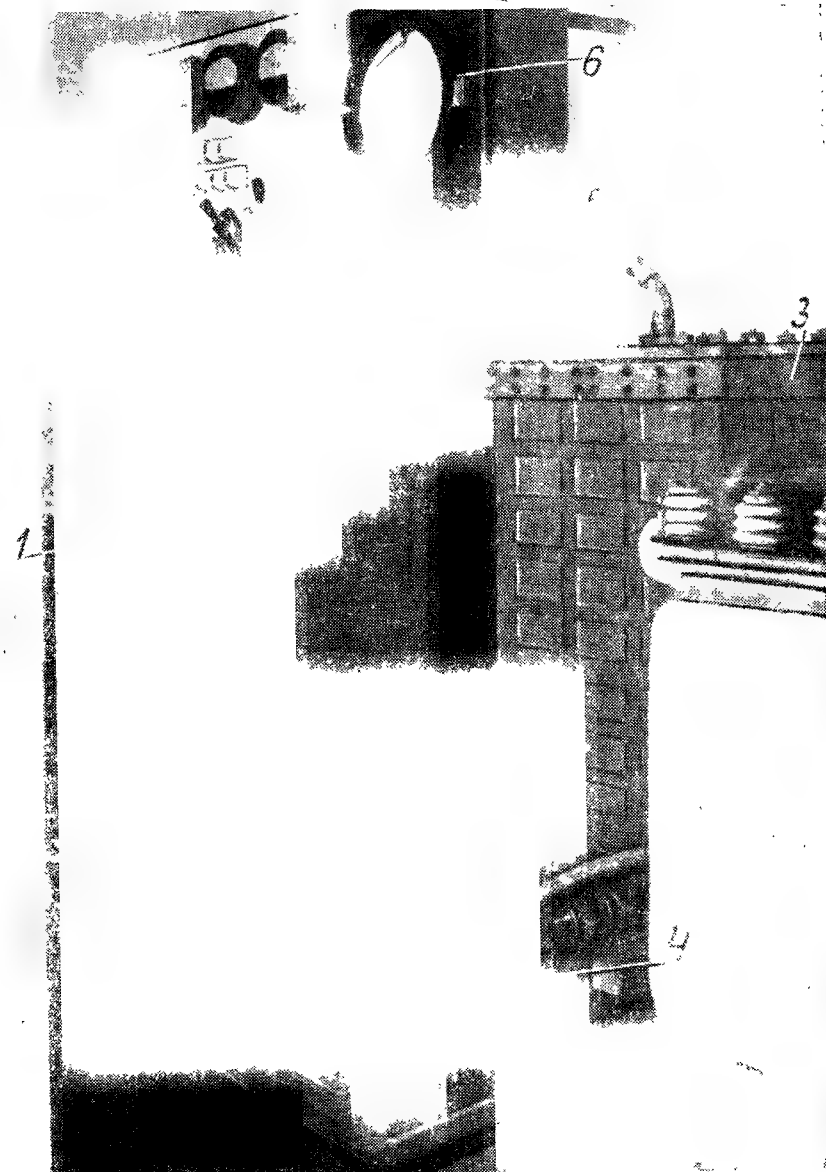


Рис. 14. Внешний вид установки с вращающимся катодом для наращивания толстых слоев меди:

1 — ванна; 2 — редуктор; 3 — фильтр; 4 — насос; 5 — счетчик ампер-часов; 6 — регистрирующий термометр

мися катодами, дающими возможность в несколько раз повысить плотность тока и, следовательно, скорость наращивания, а также улучшить равномерность распределения металла по поверхности формы и структуру металла.

На рис. 13 и 14 приведена схема и изображен внешний вид установки с вращающимся катодом. Следует отметить, что одного вращения катода недостаточно для получения высококачественного осадка, так как без дополнительного перемешивания сжатым воздухом или направленной струей электролита получают осадки, имеющие рельеф (рис. 15), обусловленный движением электролита.

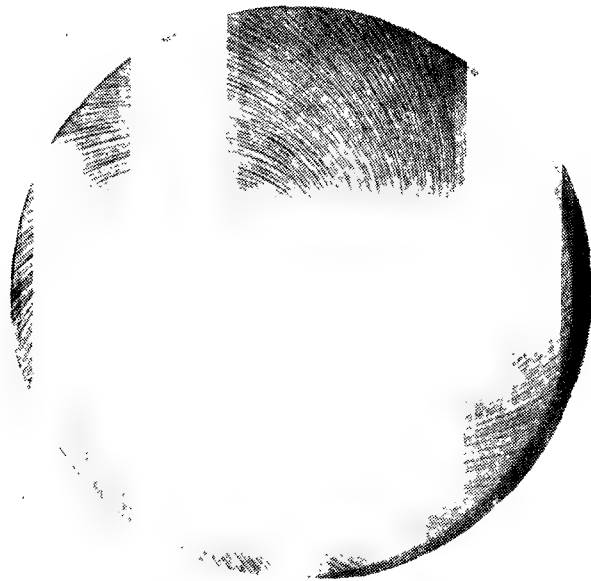


Рис. 15. Осадок меди, полученный при вращении катода без дополнительного перемешивания электролита (в натуре $\varnothing = 300$ мм)

Структура и твердость осаждаемой меди могут значительно меняться в зависимости от состава электролита и условий электролиза. На рис. 16 показана микроструктура меди с различной твердостью.

В особо неблагоприятных условиях медь образует древовидные наросты, так называемые дендриты, достигающие иногда огромных размеров. Дендрит, изображенный на рис. 17, вырос на стенке ванны. Лес дендритов, показанный на рис. 18, вырос на катоде в сильно загрязненном электролите.



Рис. 16. Микроструктура гальванически осаждаемой меди. Шлифы даны в направлении силовых линий. Разница в структуре обуславливает разницу в твердости:

a — твердость по Бринеллю 70 кг/мм²; *б* — выше 100 кг/мм²

Фильтрацию сернокислых медных электролитов с высоким содержанием серной кислоты лучше всего проводить через алюмомagneзиальную стеклянную ткань № 1П. Бесщелочное стекло для этой цели применять нельзя, так как оно неустойчиво в кислых и щелочных средах [31].

В качестве анодов при наращивании меди можно применять не только медные аноды, литые и катаные, но и медную стружку, дендриты и использованные медные матрицы, с которых снят хром и никель. Для использова-

Рис. 17. Дендрит меди, выросший на стенке ванны (для масштаба рядом помещена спичечная коробка)

ния таких материалов в качестве анода сконструированы специальные анодные коробки (рис. 19). Конечно, стружка и другие отходы, используемые в качестве анодов, должны быть предварительно обезжирены и декапированы.

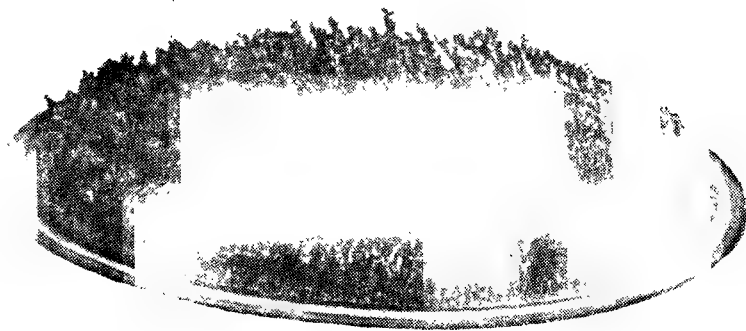


Рис. 18. Дендриты меди, выросшие на катоде, из электролита, загрязненного веществами органического происхождения

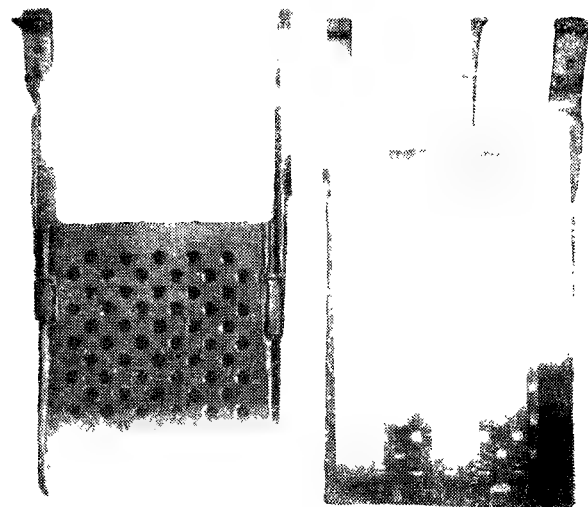


Рис. 19. Анодные коробки из винилпласта для использования отходов металла: слева — пустая, справа — наполненная, с дополнительным контактом к шине

В коробки, куда укладывается стружка, помещаются фильтры из стеклянной ткани, чтобы при растворении мелких частиц стружки не переносились током воздуха на катод. Отверстия на анодных коробках можно располагать определенным образом, для того чтобы получать равномерную толщину наращиваемого металла.

Наращивание никеля

В последние годы в связи с возрастающими требованиями к механическим свойствам изделий, изготовленных способом гальванопластики, больше, чем прежде, применяют наращивание толстых слоев никеля и железа. Электролиты для гальванопластического наращивания толстых никелевых осадков приведены в табл. 17.

Таблица 17

Состав электролитов для гальванопластического наращивания толстых слоев никеля

Наименование химикатов и режим работы	Номера электролитов			
	1	2	3	4
Никель сернокислый ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л . . .	170	240	140—160	360
Никель хлористый ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), г/л . . .	—	45	—	—
Борная кислота (H_3BO_3), г/л	—	30	20—30	30
Натрий хлористый (NaCl), г/л	40	—	—	4
Натрий уксуснокислый [$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$], г/л . . .	50	—	—	—
Уксусная кислота 80% (CH_3COOH), г/л . . .	1	—	—	—
Магний сернокислый ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), г/л . . .	—	—	25—30	—
Натрий сернокислый ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), г/л . . .	—	—	180—200	—
Калий хлористый (KCl), г/л	—	—	5—10	—
Натрий фтористый (NaF), г/л	—	—	—	15
Режим работы:				
Плотность тока, а/дм ²	4—8	5—10	0,5—0,8	1,5
Температура, °С	70—72	50—60	36—38	40
pH	—	—	5,6—5,8	5,6

Как видно из таблицы, электролиты отличаются по концентрации соли никеля, температуре и применяемой плотности тока. Первый электролит в таблице предложен для применения в полиграфии, остальные электролиты используются в производстве для наращивания матриц и точных изделий в зависимости от материала формы и необходимости интенсификации процесса.

Продолжительность осаждения никеля, рассчитанная по формуле

$$m = \frac{5075 \cdot a}{D_k}$$

$$\text{где } 5075 = \frac{60000 \cdot 8,85}{1,095 \cdot 95}$$

приводится в табл. 18.

Таблица 18

Продолжительность осаждения никеля (m) в минутах

Толщина слоя (a), мм	Плотность тока (D_k), а/дм ²								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,001	5,07	2,53	1,69	1,27	1,01	0,84	0,72	0,63	0,56
0,002	10,14	5,07	3,38	2,54	2,03	1,69	1,45	1,27	1,13
0,003	15,21	7,60	5,07	3,81	3,04	2,53	2,17	1,90	1,69
0,004	20,28	10,14	6,76	5,07	4,06	3,38	2,90	2,54	2,25
0,005	25,35	12,67	8,45	6,34	5,07	4,22	3,62	3,17	2,81
0,006	30,42	15,21	10,14	7,61	6,08	5,07	4,34	3,80	3,38
0,007	35,49	17,74	11,83	8,87	7,10	5,91	5,07	4,44	3,94
0,008	40,56	20,28	13,52	10,14	8,11	6,76	5,79	5,07	4,50
0,009	45,63	22,81	15,21	11,41	9,13	7,60	6,52	5,70	5,07

Осаждение толстых слоев никеля, особенно на непроводящие формы, представляет собой гораздо более трудную задачу, чем гальваностегическое никелирование.

Очень важно соблюдать постоянство температуры во время всего процесса электролиза в пределах $1 \div 2^\circ$. Постоянство температуры почти полностью гарантирует успех наращивания. С этой целью ванны для никелевой гальванопластики необходимо снабжать реле и терморегуляторами.

При наращивании толстых слоев никеля недопустимы перерывы тока во время процесса; даже перерыв в 1 минуту может привести к расслоению наращиваемого отложения. Поэтому цех для никелевой гальванопластики необходимо оборудовать аккумуляторными батареями, включенными в качестве буфера на случай выхода из строя мотор-генератора или выпрямителя, от которого питаются ванны.

Органические добавки, широко применяемые в гальваностегическом никелировании для придания никелевым покрытиям высокого блеска и твердости, полностью исключаются из гальванопластических электролитов вследствие неизбежного уменьшения мягкости никелевого отложения. Для более полной и тщательной очистки никелевых электролитов от органических и иных загрязнений, крайне вредно влияющих при гальванопластических наращиваниях толстых слоев никеля, рекомендуется [32] проводить фильтрацию через активированный уголь (5 г/л), сопровождая ее обработкой постоянным током при низком напряжении для удаления металлических примесей.

В никелевых электролитах для гальванопластики рекомендуется низкая концентрация хлористых солей, так как увеличение содержания хлоридов вызывает увеличение внутренних напряжений в осадке.

При продолжительном наращивании металла в ванне без перемешивания следует учитывать, что обедненный металлом раствор имеет меньший удельный вес и поднимается вверх, а более концентрированный раствор держится на дне ванны. Поэтому хотя бы один раз в смену необходимо тщательно перемешивать электролит. Для получения осадка равномерной толщины следует применять экранирование.

При гальванопластическом наращивании никеля необходимо применять только химически чистые соли, лучшие вальцованные аноды марки Н-1 и готовить электролиты на дистиллированной воде.

Анализ и корректировка ванн по всем компонентам должны проводиться регулярно в установленные сроки. Корректировать ванны по рН следует 2—3 раза в смену, солями — раз в неделю, по указанию технолога, причем обязательно с предварительным полным растворением солей в отдельном сосуде, фильтрацией через активированный уголь и опробованием на осаждение с последующим отделением изделия от формы.

Наращивание железа

Электролиты для наращивания железа можно разбить на две группы, резко отличающиеся по условиям работы, — холодные и горячие.

Для гальванопластического наращивания толстых слоев металла до сего времени чаще всего применяют холодные электролиты. Эти электролиты допускают лишь невысокие плотности тока — $0,1-0,3$ а/дм² и поэтому требуют значительного времени для наращивания. Кроме того, толстые слои железа очень хрупки, что затрудняет их отделение от модели, дальнейшую обработку и эксплуатацию.

Горячие железные электролиты позволяют вести электролиз при высоких плотностях тока (до 20 а/дм²), но для гальванопластического наращивания эти электролиты недостаточно удобны.

Нужно иметь в виду, что горячие железные ванны, работающие при температуре 90—110°, совершенно непригодны для получения отложений на восковых и других неметаллических формах, а также на формах из легкоплавких сплавов.

Электролиты для наращивания железа по характеру применяемых солей можно разделить на три группы — сернокислые, хлористые и смешанные. Для всех групп применяют соли двухвалентного железа, так как наличие солей трехвалентного железа снижает катодный выход по току и ухудшает качество отложений.

При наращивании форм из алюминия и его сплавов рекомендуется применять сернокислые электролиты, так как хлористые электролиты, особенно при повышенной температуре и наличии свободной соляной кислоты, способны значительно растворять материал формы. При наращивании из хлористых электролитов, алюминий и его сплавы следует предварительно омеднять и лишь затем переносить в хлористый железный электролит.

Для устранения повышенной хрупкости изделий, полученных в электролитах для наращивания железа, их следует отжигать. Электролиты для наращивания железа приведены в табл. 19 и 20.

Таблица 19

Состав сернокислых электролитов для наращивания железа

Название химикатов и режим работы	Номера электролитов			
	1	2	3	4
Железо сернокислое (FeSO ₄ · 7H ₂ O), г/л	180—200	400	350	120
Магний сернокислый (MgSO ₄ · 7H ₂ O), г/л	40	—	250	20—25
Натрий двууглекислый (NaHCO ₃), г/л	25—30	—	—	5—10
Натрий хлористый (NaCl), г/л	—	200	—	—
Режим работы:				
Плотность тока, а/дм ²	0,1—0,15	10—20	10—20	3—4
Температура, С	18—20	90—100	102	75—80

Таблица 20

Состав хлористых электролитов для наращивания железа, г/л

Название химикатов и режим работы	Номера электролитов			
	1	2	3	4
Железо хлористое (FeCl ₂ · 4H ₂ O), г/л	450	500	500	700—800
Кальций хлористый (CaCl ₂), г/л	500	150	—	—
Натрий хлористый (NaCl), г/л	—	—	950	—
Соляная кислота (HCl), г/л	0,2—0,5	3—4	2—3	3—4
Режим работы:				
Плотность тока, а/дм ²	10—20	20	10—25	10—20
Температура, °С	90—100	106	95—100	100—105

Первый электролит в табл. 19 предложен Баймаковым [11], второй — Шапшевым и Платач [9], третий — Федотьевым и Мурач, четвертый известен из практики производства гальваностереотипов.

В табл. 20 первый электролит предложен Фишером и Лангбейном [33], второй — Каспером, третий известен из производственной практики, четвертый предложен Ф. С. Степачевым. Продолжительность осаждения железа, рассчитанная по формуле

$$\frac{4734 \cdot a}{D_k}$$

$$\text{где } 4734 = \frac{60000 \cdot 7,8}{1,042 \cdot 95},$$

приводится в табл. 21.

Таблица 21

Продолжительность осаждения железа (т) в минутах

Толщина слоя (а), мм	Плотность тока (D _k), а/дм ²								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,001	4,72	2,36	1,57	1,18	0,94	0,79	0,67	0,59	0,52
0,002	9,44	4,72	3,14	2,36	1,89	1,57	1,35	1,18	1,05
0,003	14,16	7,08	4,72	3,54	2,83	2,36	2,02	1,77	1,57
0,004	18,88	9,44	6,29	4,72	3,78	3,15	2,70	2,36	2,10
0,005	23,60	11,80	7,86	5,90	4,72	3,93	3,37	2,95	2,62
0,006	28,32	14,16	9,44	7,08	5,66	4,72	4,04	3,54	3,15
0,007	33,04	16,52	11,01	8,26	6,61	5,51	4,72	4,13	3,67
0,008	37,76	18,88	12,58	9,44	7,55	6,30	5,39	4,72	4,19
0,009	42,48	21,24	14,16	10,62	8,50	7,08	6,07	5,31	4,72

Для наращивания железа лучше всего пользоваться анодами из железа Армко или из мягкого железа с содержанием углерода не выше 0,1%. Аноды следует помещать в чехлы

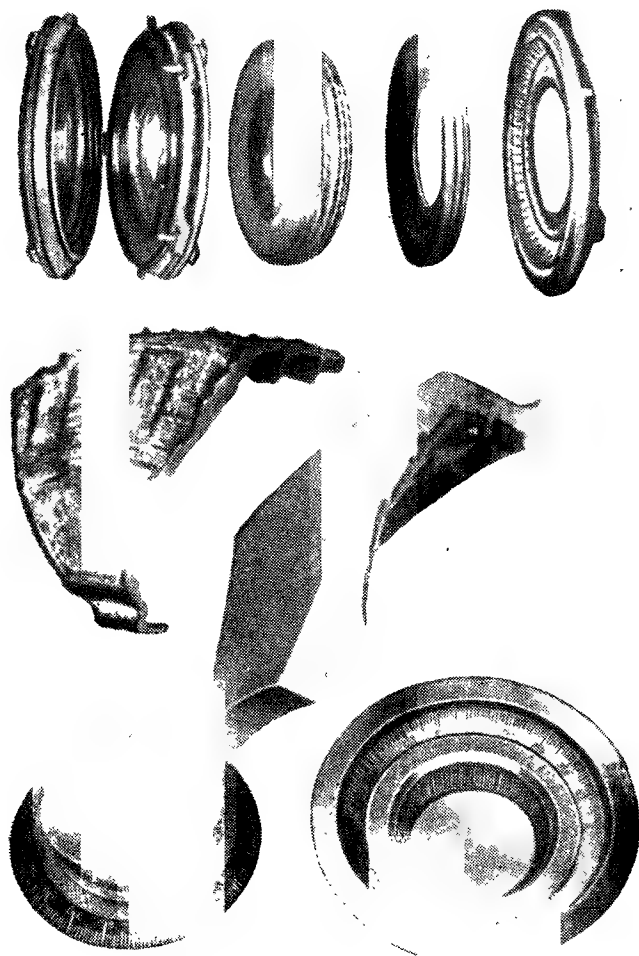


Рис. 20. Изделия, выполненные гальванопластическим наращиванием железа. Вверху — матрицы для изготовления резиновых шин, внизу — матрицы для прессования лимба измерительного прибора со шкалой

из стеклянной ткани. Рекомендуется также помещать аноды в пористые корундовые диафрагмы.

На рис. 20 приведены образцы изделий, выполненных путем гальванопластического наращивания железа.

Отделение форм от полученных копий

По окончании процесса наращивания, до отделения металлической копии, форму необходимо тщательно промыть во избежание затека электролита в пространство между поверхностью формы и наращенным металлом.

Электролит, проникая в капиллярные неплотности, может растравить внутреннюю поверхность наращенного изделия. Для того чтобы снизить опасность растравливания наращенной копии, после извлечения ее из ванны, разъем следует производить как можно быстрее.

Для отделения изделия без повреждений необходимо правильно выбрать разделительный слой и режим работы.

Но даже правильный выбор разделительного слоя еще не обеспечивает надежного механического отделения. Другими существенными факторами являются геометрический профиль формы, отделка ее поверхности, достаточная жесткость наращенного металла и разница в коэффициентах термического расширения материала формы и наращенного изделия.

Во всех случаях, когда геометрия формы позволяет произвести отделение наращенной детали без повреждения формы, такое отделение является простой механической операцией. Процесс сводится к опиливанию, обрезке или обточке края наращенной формы (для снятия замка) до момента обнажения разделительного слоя, осторожному введению лезвия ножа в линию раздела, проведению ножом в линии раздела по периферии формы с небольшим нажимом руки.

Иногда при механическом разьеме приходится прибегать к специальным приемам, облегчающим разъем. Так, отделение наращенных изделий от стеклянных, восковых, желатиновых и гуттаперчевых форм производится за счет разных коэффициентов расширения металла и формы при нагреве путем погружения в горячую воду. Разъем таких форм может облегчить и охлаждение сухим льдом. Для отделения металла от формы из феррохрома или сплава из хромовой стали металлическую форму вместе с осажденным на ней металлом нагревают некоторое время в печи при высокой температуре и затем охлаждают быстрым погружением в холодную воду. Для снятия трубки с цилиндрической формы рекомендуется обкатка между косо расположенными валками. Такая обкатка дает увеличение диаметра трубки на 0,02—0,04 мм, после чего трубка легко снимается с формы [34].

Если геометрия формы не позволяет произвести отделения наращенной детали, форму разрушают.

Формы, изготовленные из легкоплавких сплавов, выплавляются при нагревании в масляной ванне. Формы из алюминия и его сплавов разрушают путем растворения. Известно, что алюминий растворяется как в кислотах, так и в щелочах.

При выборе растворителя нужно учитывать, что процесс растворения должен протекать быстро и что растворитель не должен разрушать поверхность наращенного изделия.

А. М. Гинберг, подробно рассматривая [4] зависимость скорости растворения различных сплавов алюминия от температуры и концентрации растворителя, приходит к следующим выводам:

1) внутренняя поверхность изделия в большей степени сохраняет полированный вид при травлении в едких щелочах, чем в кислоте;

2) осуществить растворение при повышенной температуре и большой скорости легче в щелочи, чем в кислоте.

Поэтому для растворения форм из алюминия и его сплавов рекомендуется пользоваться растворами едких щелочей при температуре кипения раствора.

После удаления формы наращенные изделия необходимо обработать так, чтобы удалить следы материала формы и электролита ванны, который в результате затека мог попасть между формой и наращенной деталью. Для этого детали необходимо тщательно промыть бензином или водой и высушить.

По окончании наращивания и после отделения формы готовые изделия почти всегда необходимо дополнительно обрабатывать.

Окончательная отделка изделия, полученного гальванопластикой, в значительной степени зависит от его назначения. Так, например, матрицы для прессования изделий из пластмассы нуждаются в обработке тыловой стороны (проточке и шлифовании) и хромировании лицевой рабочей стороны. Необходимо помнить, что хромирование — процесс не гальванопластический, а гальваностегический, при котором слой хрома искажает форму и размеры деталей рельефа поверхности, что при точных работах имеет значение. Поэтому слой хрома для точных матриц не должен превышать 3 микронов, что обычно достаточно для защиты рабочей поверхности матрицы от абразивного воздействия пластмасс.

Лицевую сторону гальваностереотипов также хромируют, а тыловую облуживают и заливают гартом.

На рефлекторы и другие разнообразные отражатели, изготовленные гальванопластикой, рекомендуют наносить слой родия. Родиевые покрытия отличаются высокой отражательной способностью, химической стойкостью и твердостью.

Коэффициент отражения покрытия достигает 75% и не меняется от воздействия сернистых соединений.

Художественные изделия, изготовленные гальванопластикой, доводят до нужного размера, монтируют, паяют или сваривают и в заключение отделывают золочением, серебрением или тонированием (химическим окрашиванием). На

рис. 21 приведен пример монтирования браслета из трех частей, изготовленных гальванопластикой. Скульптуры монтируют, сваривают, зачеканивают швы и затем отделывают путем тонирования.

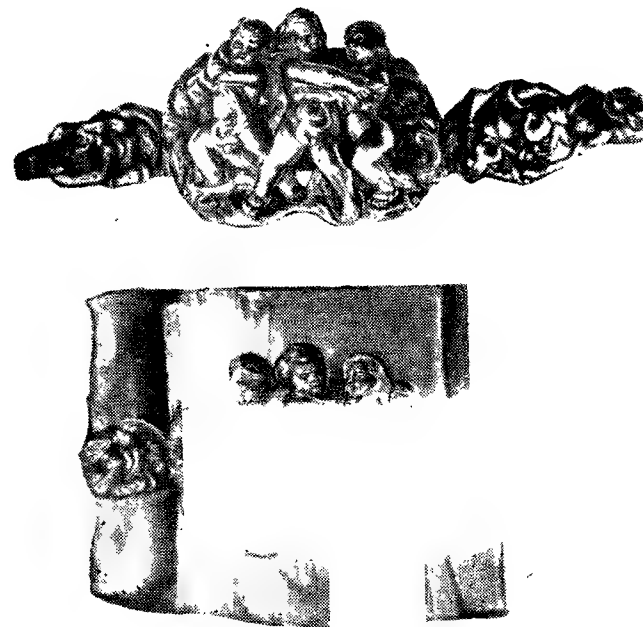


Рис. 21. Браслет из трех частей, выполненный гальванопластикой

Как видно из перечисленных примеров, заключительные операции по обработке и отделке гальванопластических изделий весьма разнообразны по характеру и способу выполнения.

Способы выполнения этих операций не являются предметом гальванопластики и поэтому не рассматриваются в настоящей работе.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

Глава VII

СНЯТИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОПИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Изготовление цельных плоских изделий

Изготовление листов, лент и фольги

Для изготовления листов, лент и проволоки гальванопластикой применяются различные способы. По одному из них [28] в качестве формы, на которую наращивается лента, используется барабан из нержавеющей стали диаметром 1,5 м, шириной от 600 мм и более (в зависимости от необходимой ширины листов или лент). Барабан на две трети диаметра погружен в ванну с медным электролитом. Скорость вращения барабана — от $\frac{1}{6}$ до 1 оборота в час (в зависимости от заданной толщины ленты). Плотность тока равна 10 а/дм², напряжение — от 0,6 до 2 в. Подвод тока осуществляется ртутным контактом. Для создания равномерной толщины и защиты краев барабана от обрастания металлом применяются экраны.

По другому способу медь осаждается на тонкую бесконечную ленту из нержавеющей стали. Лента [35] движется так, что свежие участки ее входят в ванну через щель торцевой стороны ванны, проходят через ванну и выходят через противоположную стенку, снабженную такой же щелью; затем лента оборачивается вокруг двух направляющих барабанов, снова входит в ванну через торцевую стенку и проходит по всей длине ванны в обратном направлении. Схема ванны с ленточным катодом изображена на рис. 22, а внешний вид ванны несколько иного устройства показан на рис. 23.

Во время пребывания ленты в ванне на пей с обеих сторон происходит осаждение меди. Получающиеся ленты крас-

ной меди снимаются и наматываются на две катушки. По обе стороны ленты из нержавеющей стали при прохождении ее через ванну располагаются аноды. Плотность тока — 10 а/дм², напряжение — не ниже 1,76 в. Ширина ленты ограничена конструктивно 600 мм.

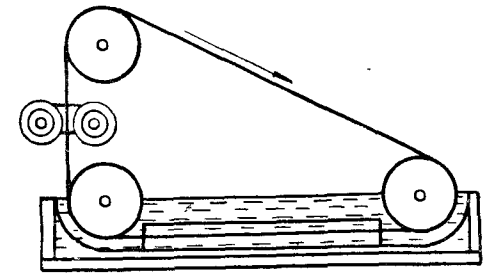


Рис. 22. Схема установки для получения металлической ленты гальванопластикой

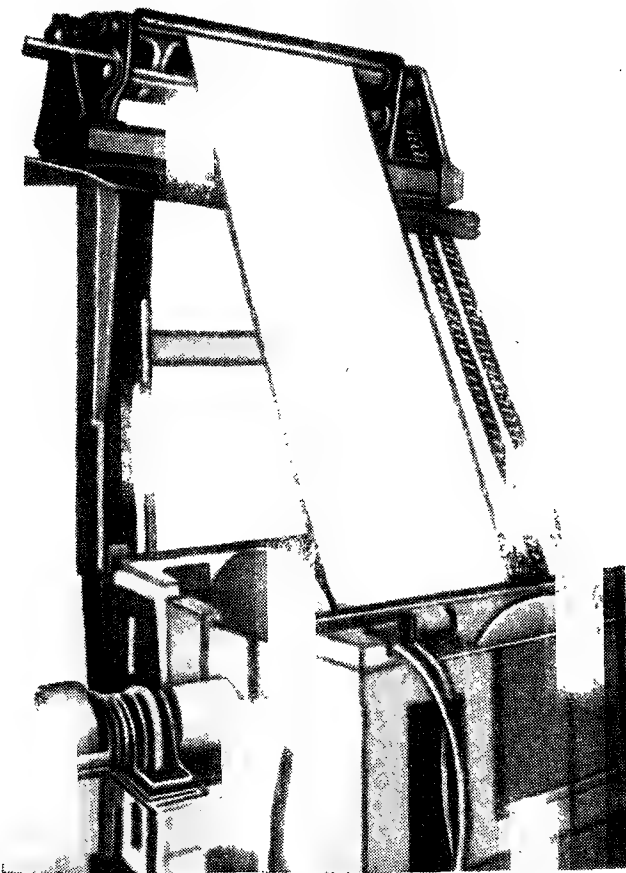


Рис. 23. Общий вид ванны для получения металлической ленты по способу А. А. Булаха

Получающиеся таким путем ленты показывают сопротивление разрыву до 50 кг/см². Одна сторона ленты — блестящая и гладкая, вторая — матовая с незначительной шероховатостью.

Обычно листы и ленты из металла изготавливаются путем прокатки. Прокатка производится в несколько приемов, чередуясь с промежуточными операциями, отжигом, травлением и обрезкой. Чем тоньше ленты или листы, тем больше число операций, меньше выход годной продукции и выше себестоимость.

При гальванопластическом способе ленты и листы получают за одну операцию, причем чем тоньше лента, тем легче, быстрее и дешевле ее изготовление. Если толщина изготавливаемой ленты должна быть меньше 0,5 мм, то гальванопластический способ может по себестоимости конкурировать с прокаткой.

Основной трудностью в производстве является получение беспористого осадка. Поверхность барабана и ленты должна быть безукоризненной не только с точки зрения полировки, но и однородности структуры металла.

Для получения тонкой фольги из золота, серебра, меди, никеля и их сплавов применяется такой способ: на предварительно хорошо отполированную, обезжиренную и отмытую ленту или листы из нержавеющей стали (18% Cr; 8% Ni) осаждается тонкая пленка желаемого металла.

Отделение очень тонкой пленки связано с трудностями, так как тонкая фольга может при этом порваться. Для облегчения этой операции на фольгу наносят пленку лака, хорошо сцепляющегося с металлом (например, этилцеллюлозы). После высыхания пленки лака ее снимают вместе с наращенным металлом, затем пленку растворяют, а фольга остается. Таким образом можно получить фольгу любой толщины.

В литературе описано также осаждение фольги на формы из пластмассы. Фольгу наращивают по проводящему слою, нанесенному химическим серебрением. По окончании осаждения металла пленку полируют и таким путем получают фольгу, блестящую с обеих сторон. Отполированную фольгу отделяют от формы при помощи пленки лака, как описано выше.

Н. С. Тейтель осаждает фольгу на форму из легкоплавкого сплава и по окончании наращивания основу отделяет расплавлением при нагревании [36, 37].

Изготовление сеток

Формы для изготовления сеток с любым количеством отверстий заданной конфигурации, величины и расположения можно готовить разными способами [38, 39].

При изготовлении особо точных сеток формы готовят на стекле. Для этого делают чертеж сетки в значительно увеличенном масштабе, фотографируют его и изготавливают позитив или негатив сетки нужного масштаба и размера. Затем берут зеркальное стекло, тщательно его обезжиривают, обрабатывают в растворе двуххлористого олова и серебрят.

На высохший серебряный проводящий слой наносят на центрифуге светочувствительный слой следующего состава:

Шеллак	3,5 г
Спирт	15,6...
Аммiak	2 мл
Двуххромовокислый калий	0,6 г
Вода	16 мл

Светочувствительный слой подсушивают, накладывают на него приготовленный позитив и экспонируют под лампой накаливания в 500 вт на расстоянии 0,5 м. При этом освещенные участки светочувствительного слоя остаются нерастворимыми в воде, а неосвещенные участки остаются растворимыми. Затем изображение проявляют в спирте и промывают водой. В тех местах, где светочувствительный слой удален, стекло освобождают от серебра при помощи ослабителя следующего состава (в объемных частях):

Красная кровяная соль 20-процентная 1

Гипосульфит 25-процентный 3

После этой операции на стекле получается сетка, состоящая из двух слоев — серебряного проводящего подслоя и задубившегося светочувствительного слоя.

Для получения формы остается только удалить с поверхности серебра задубившийся светочувствительный слой, что выполняется путем обработки в 20-процентном щелочном растворе спирта. После этого форма готова к наращиванию металла. С такой формы можно снять только одну сетку.

В тех случаях, когда нужно снимать много сеток, готовят постоянную металлическую форму. Для этого поступают следующим образом. Оригинал сетки, помещенный на яркоосвещенную белую поверхность, фотографируют, затем проявляют негатив и фиксируют. Далее готовят металлическую пластинку. Для этого избранный металл, обычно медь или латунь, обрезают по нужному формату, тщательно поли-

руют, обезжиривают и покрывают светочувствительным слоем следующего состава:

Очищенный костяной клей	200 г
Двуххромовокислый аммоний	12,5 „
Альбумин	из 8 яиц
Аммиак	8 капель
Вода	500 мл

После нанесения на металлическую пластинку светочувствительный слой высушивают. Затем предварительно приготовленный негатив накладывают на металл, покрытый светочувствительным слоем, и экспонируют в вакуумной раме под лампой в 500 вт, на расстоянии 0,5 м, около 10 минут. Экспонированную металлическую пластину проявляют, промывая в воде, причем растворимые участки удаляются. Затем пластину подогревают до температуры 150°, чтобы перевести оставшиеся участки светочувствительного слоя в эмалеобразное состояние.

Полученный слой, так называемая эмаль, плотно пристает к поверхности металла. Поверхность металла с эмалевым покрытием тщательно промывают смесью соли и хлористого железа, затем споласкивают водой и высушивают. Пластина с эмалевым покрытием показана на рис. 24-1. Пластины тщательно проверяют и дефектные места запудривают асфальтом.

После промывки и сушки пластину помещают в ванну для химического или электрохимического травления и травят до тех пор, пока металл на незащищенных участках не достигнет нужной глубины (от 0,05 до 0,08 мм в зависимости от размера отверстий). На рис. 24-2 показана пластина после травления.

Далее удаляют эмалевое покрытие в растворе цианистого натрия и углубления пластины заполняют окрашенной пластмассой до уровня плоскости пластины. Затем пластину тщательно проверяют и, если нужно, корректируют. Заполнять углубления можно любой окрашенной пластмассой, способной затвердевать при нагревании, например бакелитом. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы заполняющий материал был только в углублениях и не попадал на лицевую сторону пластины (рис. 24-3).

После заполнения пластину оставляют на час для затвердевания заполнителя. Затем лицевую сторону пластины покрывают тонким слоем никеля. Никелирование поверхности формы требуется потому, что на такую поверхность легко нанести разделительный слой, необходимый для снятия копий.

Кроме того, никель тверже меди, поэтому с никелевой формы можно снять большее количество копий. Никелированную пластину промывают и высушивают, после чего углубления снова заполняют до верхнего уровня никелевого покрытия.

Никелевое покрытие дает более стойкую форму.

Готовые формы покрывают разделительным слоем и заешивают в ванны для наращивания меди. После наращивания

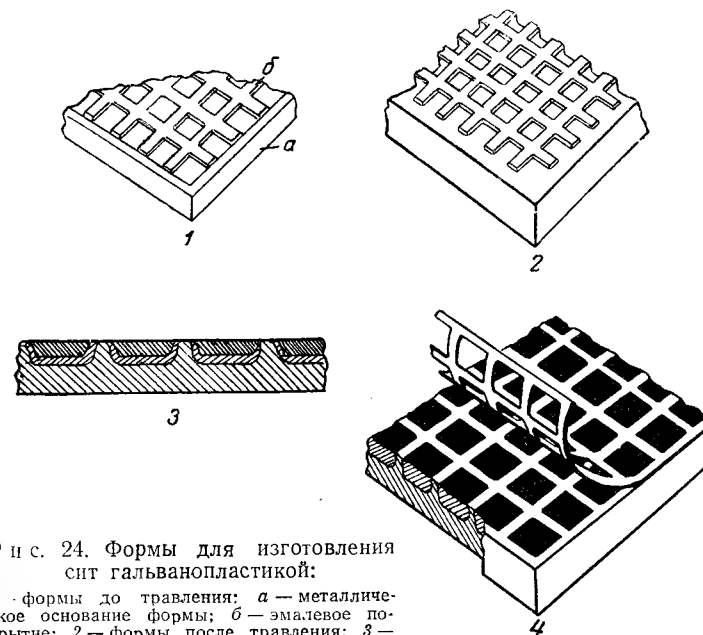


Рис. 24. Формы для изготовления сет гальванопластик:

1 — формы до травления; а — металлическое основание формы; б — эмалевое покрытие; 2 — формы после травления; 3 — формы после заполнения вытравленных углублений; 4 — отделение наращенной сетки от формы

нужной толщины медную сетку отделяют от формы (рис. 24—4). С металлической формы можно гальванопластически снимать любое количество сеток.

Металлическую форму можно изготовить не только как плоскую пластину, но и в виде цилиндра. При завешивании такого цилиндра в гальваническую ванну с него снимают сетку в виде бесконечного полотна или готовят цилиндрические сетки нужного формата и назначения (рис. 25). Толщина сетки определяется режимом наращивания, в частности скоростью вращения цилиндра.

Изготовленные гальванопластическим способом сетки имеют гладкую поверхность, свободную от узлов, неизбежных в точках скрещивания нитей в плетеных сетках. Такие сетки применяются в химической, абразивной, пищевой и автомобильной промышленности, в установках для кондиционирования

ния воздуха и т. д. Способом гальванопластики готовят также сетки для электрических бритв, специальные сетки для полиграфических работ (растры), заделываемые между двумя па-

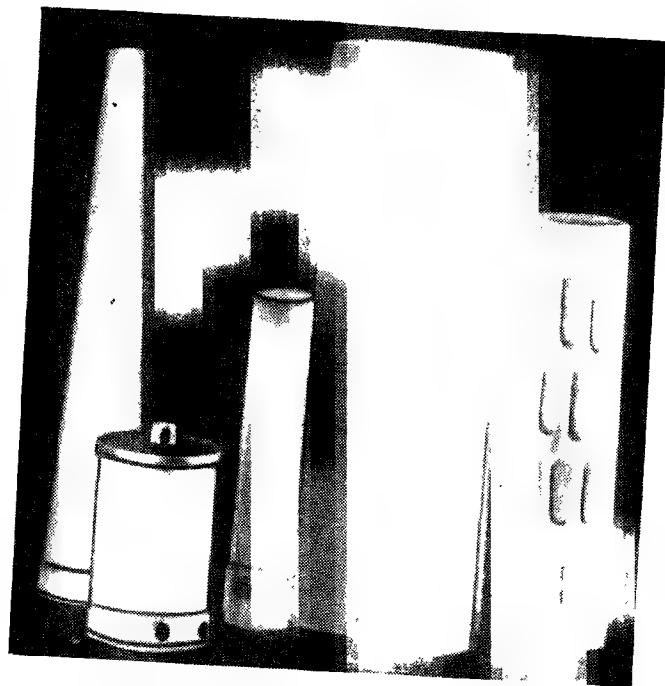


Рис. 25. Сита, изготовленные гальванопластикой

раллельными стеклами и исключают необходимость нанесения линий на самих стеклах, и фасонные металлические прокладки, не требующие последующей штамповки.

Изготовление цельных изделий сложных форм

Изготовление бесшовных труб разного профиля и сложности

Идея изготовления тонкостенных труб без шва путем гальванопластики была впервые высказана и осуществлена в России. Еще в 1867 г. в Кронштадте И. М. Федоровский изготовил гальванопластическим способом прямые, сложные гнутые трубы с отрезками разного диаметра и разной толщины стенок. Сущность способа Федоровского заключалась в следующем: трубы изготавливались осаждением меди на катод, которым служил вращающийся железный или медный стержень;

применялась большая плотность тока — от 2 до 6 а/дм²; вдоль стержня двигался агатовый камень, разглаживающий и уплотняющий осадок (техника снятия трубы с формы не была описана).

По свидетельству А. Владимирского [40], эти трубы, при толщине стенок 4,8 мм, выдерживали давление до 24 атмосфер и использовались в промышленности.

Позднее гальванопластическое производство труб в России было осуществлено на заводе, который ныне носит название «Красный выборжец». Принцип изготовления тонкостенных труб способом гальванопластики состоит в том, что на форму (металлическую или неметаллическую), сделанную точно по внутренним размерам трубы, наращивается металл. По достижении определенной толщины слоя форма удаляется. В зависимости от конфигурации трубы и материала формы, последняя выплавляется, растворяется или удаляется механическим путем.

Практически изготовление труб осуществляют разнообразными способами. По одному из них осаждение металла производится на цилиндрической форме, горизонтально расположенной в ванне. Основания цилиндра покрывают изоляционной массой, чтобы на них не осаждалась медь. Деревянные оси формы помещают в стеклянные подшипники и сообщают цилиндру вращательное движение при помощи кривошипа и кулисы от привода. Скорость вращения — 40 об/мин, ток подводится скользящим контактом. Одновременно с вращением формы поступательное движение получает от ходового винта суппорт, на котором укреплен кусок агата с поверхностью в 3 см², полирующий и уплотняющий осажденную медь. Плотность тока — 1,2–1,5 а/дм². Перемешивание и подогрев электролита отсутствуют. Медные аноды расположены на дне ванны. Длина трубы — около 4 м, диаметр — 1 м, формы изготавливаются из меди или чугуна и покрываются слоем графитовой смазки. Труба с толщиной стенок 3,2 мм растет 144 часа.

По окончании процесса труба вместе с формой поступает на станок для развальцовки, а затем снимается.

По другому способу цилиндрическую форму располагают в ванне вертикально. Анод имеет конфигурацию трубы, расположенной концентрично с катодом. Диаметр формы — 37 мм, плотность тока — 20 а/дм², катод вращается со скоростью 1700 об/мин.

По третьему способу труба осаждается на форме конечной длины. Через равные промежутки времени трубу стягивают с формы на определенное расстояние. На освободившуюся часть формы снова наращивают медь.

Готовая труба периодически имеет утолщения.

В литературе описано также [41] получение труб из электролитического железа. Электролиз ведут в ваннах, изготов-

ленных из бетона, пропитанного расплавленной серой. Катодом служит покрытый свинцом стальной вал, установленный в деревянных подшипниках и вращающийся со скоростью 180—260 об/мин. Ток к нему подводится при помощи наружного ртутного контакта. Аноды применяются железные. Электролит непрерывно циркулирует, причем вне ванны он проходит через подогреватель, чаны с железными опилками для восстановления трехвалентного железа и фильтры. Толщина стенок труб—от 2 до 5 мм. Для отделения от формы трубы обжимают на специальных станках. Снятые трубы прокаливают для удаления водорода.

Основными требованиями, предъявляемыми к бесшовным трубам, являются максимальная точность размеров, возможно большая гладкость внутренней поверхности, беспористость наращиваемого металла и равномерная толщина стенок.

Точность размеров и гладкость внутренней поверхности достигаются точностью изготовления и отделки формы. Материал формы выбирается в зависимости от вида труб и способа их изготовления.

А. А. Булах считает [42] лучшим материалом для форм нержавеющую сталь, имеющую 18% хрома и 6% никеля. А. Е. Гопиус исследовал [34] ряд материалов для форм и пришел к выводу, что хорошими материалами для форм являются: свинец, нержавеющая сталь марки 3-31, хромоникелевая сталь (этот материал — наилучший) и сталь марки ЭХП-60. Нихром — удовлетворительный материал. Латунь в качестве материала для форм не рекомендуется вследствие необходимости нанесения разделительного слоя и загрузки формы в ванну под током. Хромированная углеродистая сталь также неудовлетворительный материал, так как из-за плохой смачиваемости поверхности хрома и наличия пассивной пленки медные осадки получают рваными и пористыми. С восковыми смесями работать неудобно вследствие их мягкости и необходимости нанесения проводящего слоя.

При изготовлении труб сложного профиля, когда форму невозможно удалить механическим путем (рис. 26), приходится выбирать такие материалы для форм, которые по окончании процесса можно либо выплавить, либо растворить. В связи с тем, что большинство восковых композиций и легкоплавких сплавов, применяемых для отливки форм, обладает усадкой, в таких случаях предпочитают делать формы из алюминия или алюминиевых сплавов.

Существовало мнение о невозможности получения электролизом тонких (0,05—0,15 мм) медных беспористых трубок, не дающих течи под давлением. Гопиус разработал [34] следующий технологический процесс получения тонких беспористых

радиаторных трубок. На стержни после обезжиривания и промывки наращивают медь в электролите следующего состава:

Состав электролита

Медь сернокислая	250 г/л
Серная кислота	45—65 „
Декстрин	0,5 „

Режим работы

Плотность тока	20 а/дм ²
Температура	25—30°
Перемешивание	воздухом с давлением 0,5 атм
Расход воздуха	300—400 л/мин

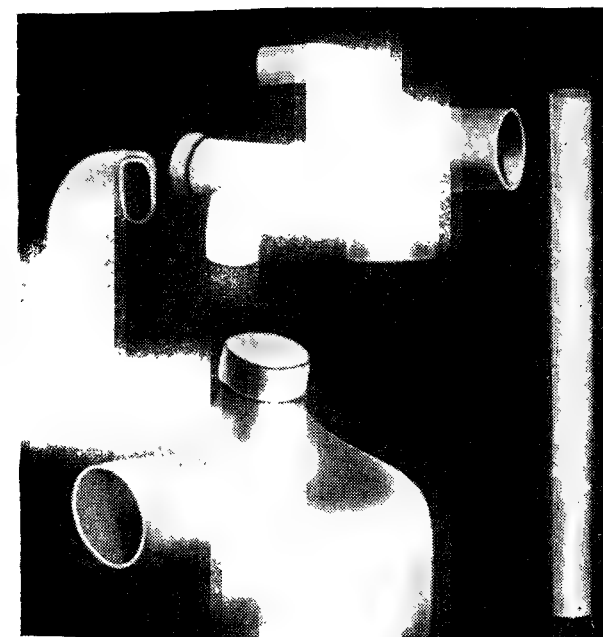


Рис. 26. Фитинги, изготовленные гальванопластикой

Фильтрация электролита осуществляется через слой стеклянного войлока, находящегося между двумя слоями стеклянной ткани. Электролит подается на фильтр при помощи диафрагменного насоса. Декстрин добавляется в виде водного раствора по каплям непрерывно. По окончании наращивания стержни промывают и сушат. Снимают трубки после обкатки косорасположенными роликами. При обкатке осадок несколько деформируется.

После контроля, если необходимо, круглые трубки профилируют на шестигранные или прямоугольные, режут на нужную длину и испытывают гидравлически на отсутствие пор в металле.

На внутренней стороне труб отложение получается более мелкокристаллическим, чем на наружной. При таком техноло-

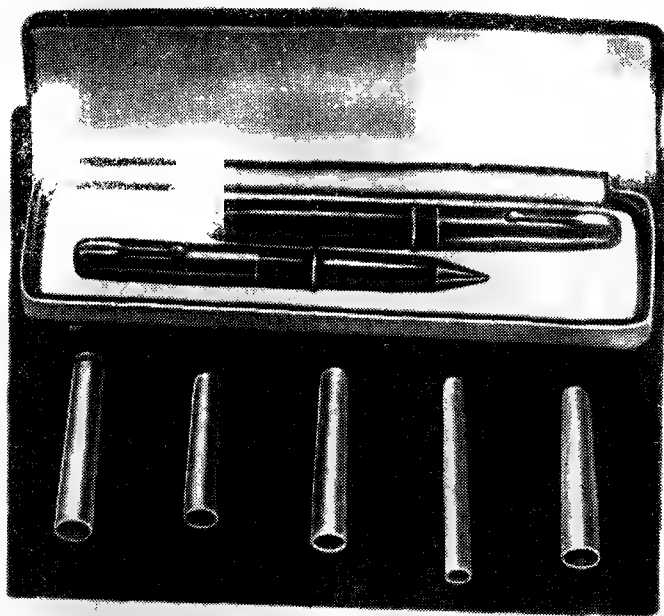


Рис. 27. Колпачки для вечных ручек, изготовленные гальванопластикой

гическом процессе образуются плотные осадки при толщине 0,1 мм, выдерживающие давление в 7 атм и не теряющие прочности при температуре 200°.

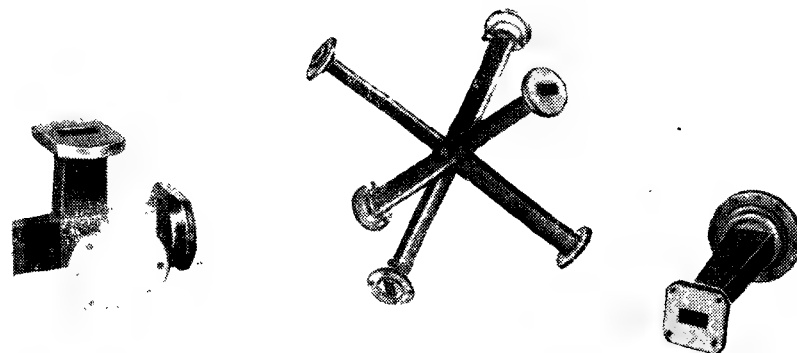
Для изготовления тонкостенных никелевых трубок, применяемых в радиолампах, Голиус рекомендует [34] использовать спицы из серебрянки, набранные в гребенки. После наращивания никеля спицы обкатываются между двумя валиками и готовые трубы снимаются со спиц.

Автором настоящей книги были изготовлены тонкостенные никелевые трубки осаждением металла на графитированные капроновые нити. Капроновые нити по окончании наращивания легко вытягиваются из готовых трубок.

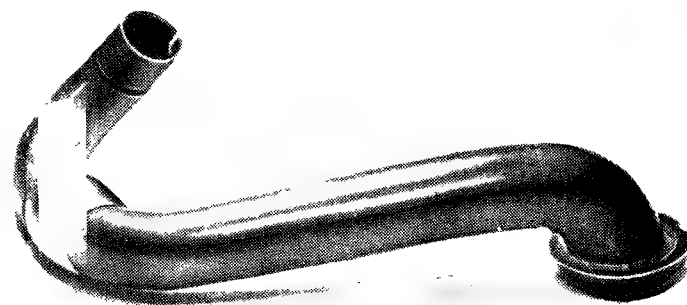
В последние годы путем гальванопластики стали изготовлять колпачки для вечных ручек. Колпачки (рис. 27) готовят

наращиванием на ряд одинаковых сердечников, обработанных до внутренних размеров отделанного колпачка.

При изготовлении труб сложного профиля и формы (рис. 28) технология изготовления несколько меняется. Прежде всего готовят механическим способом или литьем под давлением формы из алюминиевого сплава. Форму очень тща-



а



б

Рис. 28. Трубы сложного профиля и формы, изготовленные гальванопластикой:

а — волноводы для радиолокации (фланцы припаяны по окончании наращивания); б — тонарм

но шлифуют, полируют и гляncуют; после этого ее обезжиривают сначала органическим растворителем, затем в щелочном растворе, промывают и, непосредственно перед завешиванием в ванну, декапируют в смеси азотной и плавиковой кислот. Таким путем снимают окисный слой с поверхности алюминия, что способствует улучшению сцепления и повышает скорость затяжки.

Затяжку алюминиевой формы лучше всего производить в специальной ванне с небольшой концентрацией кислоты при

высокой плотности тока. После того как форма полностью затянется, ее переносят в ванну для наращивания. По окончании наращивания алюминиевую форму растворяют в концентрированном едком натре или соляной кислоте, а внутреннюю поверхность медной трубки покрывают тонким слоем серебра. Таким же способом готовят трубки Вентури (рис. 29) для измерения расхода жидкостей.

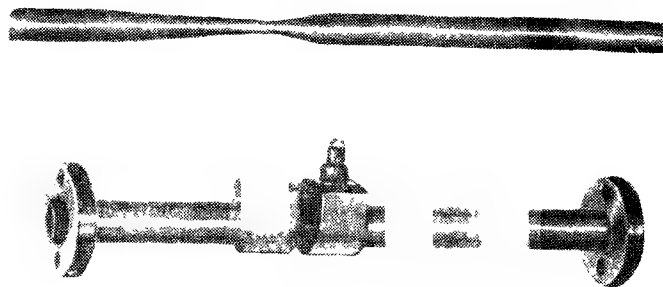


Рис. 29. Трубки Вентури для измерения расхода жидкостей, изготовленные гальванопластикой. Вверху — форма, внизу — наращенная трубка с припаянными фланцами и отводами

Литьем невозможно сделать отливку с очень тонкими стенками. Изготовление полых деталей путем гальванопластики не ограничено толщиной стенок. При гальванопластическом изготовлении чем тоньше стенки, тем дешевле изготовление. В то же время, даже при незначительной толщине металла, прочность детали достаточно высока. При применении гальванопластики механическая обработка сложной внутренней части формы может быть заменена обработкой наружной поверхности. Только при гальванопластическом изготовлении можно достигнуть точных внутренних размеров и гладкой поверхности сложных полых изделий. Обычно волноводы готовят наращиванием из меди. В литературе описано изготовление волноводов любой сложности (крученных, с отводами, конусных и т. п.) из алюминия. Такие волноводы готовят электроосаждением алюминия на формы из сплава никеля с кадмием. Обычные формы из легкоплавких сплавов для этой цели непригодны, так как их трудно чисто удалить из алюминиевого изделия. Для получения зеркальной поверхности формы перед осаждением электрополируют и меднят. Осаждение алюминия ведут в электролите следующего состава (в весовых процентах).

Продукт сплавления одного моля этилпиридин- бромид с двумя молями хлористого алюми- ния	32
Толуол (уд. вес 0,866)	67
Метил- <i>t</i> -бутиловый эфир	1

Продукт сплавления этилпиридинбромида и хлористого алюминия готовят медленным добавлением расплавленного этилпиридинбромида (114—116°) из капельной воронки к безводному хлористому алюминию, защищенному от воздуха азотом или аргоном. Сплавление заканчивается при нагревании смеси до 200° в течение 15 минут.

Два моля, или 58,7 частей по весу, хлористого алюминия и один моль, 41,3 части по весу, этилпиридинбромида образуют эвтектику, которая плавится при температуре около 40°. Состав продукта сплавления может слегка отклоняться от теоретического состава эвтектики.

Продукт сплавления этилпиридинбромида и хлористого алюминия растворяют в толуоле, причем толуол берут избыток. В спокойном состоянии электролит разделяется на два слоя: верхний — толуол и нижний — продукт сплавления. Метил-*t*-бутиловый эфир растворяется в нижнем слое в качестве добавки, улучшающей свойство осадка. Во время электролиза производится перемешивание электролита азотом. Из этого электролита получают плотные, прочные, гибкие осадки алюминия толщиной до 1 мм.

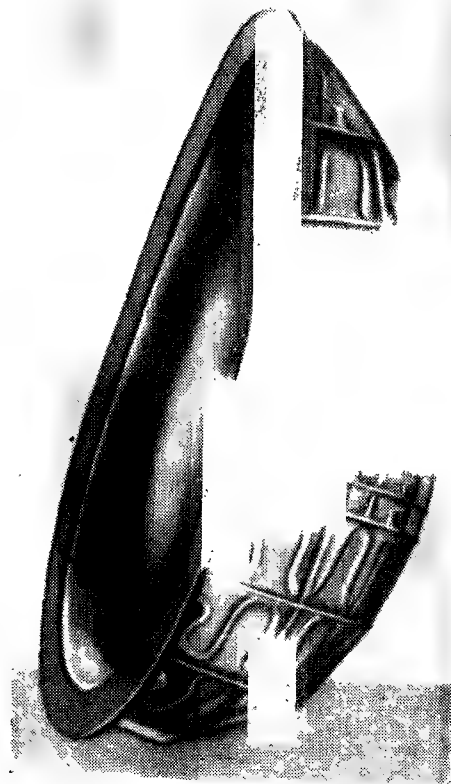
По окончании осаждения сплав никель-кадмия выплавляют, а медь растворяют в азотной кислоте.

Для получения полых изделий с наружной полированной поверхностью А. Валов предложил [43] осаждать металл в разъемные, плотно закрывающиеся металлические формы с полированной рабочей поверхностью. Эти формы не завешиваются в ванну, а сами являются ваннами. Электролиз ведут с нерастворимыми анодами, а пополнение электролита металлом производят при помощи дополнительного электролизера. Отвод и подача электролита осуществляются двумя трубами. Наполнение формы электролитом, сливание его из формы и промывка готового изделия водой производятся при помощи трехходовых кранов.

По достижении необходимой толщины стенок электролит сливают, готовое изделие промывают водой и извлекают из формы. Изделия обычно не требуют дополнительной обработки. Они получаются сразу с обрезаем краев в требуемой плоскости, с готовыми отверстиями и вырезами. В них отсутствует паяный шов, они имеют точные размеры.

Металлические формы для наращивания должны быть изготовлены очень тщательно. Внутренняя поверхность металла не должна иметь пор и раковин. Для получения законченных краев, отверстий, вырезов и отводов в стенках изделия в формы вставляют соответствующие оправки из непроводящего материала, не реагирующего с электролитом.

Валов, применяя формы из дуралюминия, получил таким способом полые шарики диаметром 53 мм, с толщиной стенок 0,12 мм, трубки длиной 100 мм, диаметром 16 мм, с толщиной

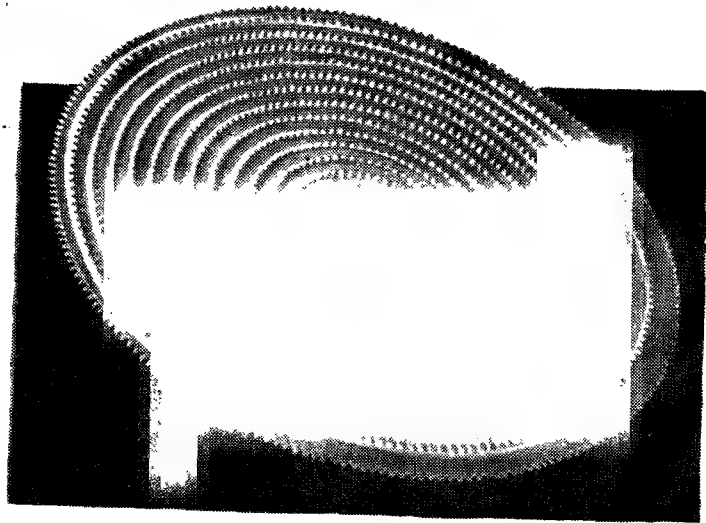


стенок 0,3 мм и круглыми отверстиями в стенках, шары для разрядников и т. п. Применение гальванопластики дает экономно по сравнению с давальными работами в 60—65 %.

Гальванопластически можно готовить точные изделия и очень больших размеров. В качестве примера можно указать кожух антенны для радиолокации, изображенный на рис. 30.

В последние годы путем гальванопластики готовят и так называемые вычислительные кулаки (рис. 31), обладающие очень точной и сложной поверхностью.

Рис. 30. Кожух для антенны в радиолокации, выполненный гальванопластикой (высота более 5 м)



134 Рис. 31. Вычислительный кулак, изготовленный гальванопластикой

Изготовление рефлекторов

Рефлекторы изготовляют обычно путем осаждения металла на стеклянные формы, обработанные с высокой оптической

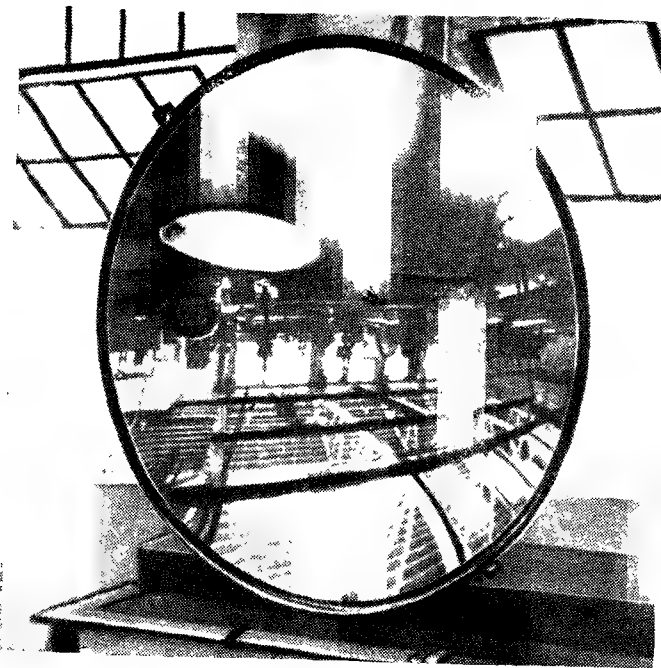


Рис. 32. Рефлектор, изготовленный гальванопластикой, диаметром 1,5 м (в нем видно опрокинутое изображение цеха)

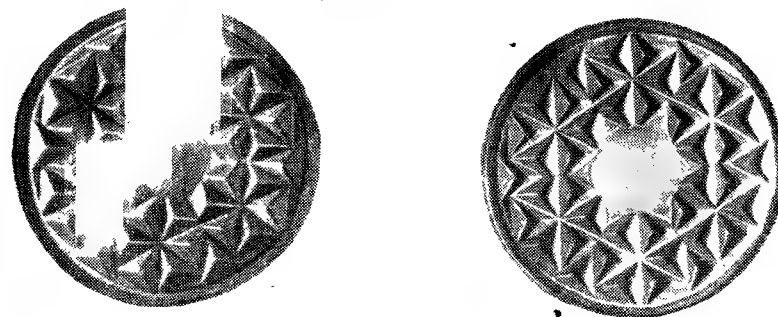


Рис. 33. Катафоты для дорожных знаков, отражающие свет, идущий от фар машин

точностью. На рис. 32 изображен рефлектор, изготовленный гальванопластическим способом. На проводящий слой серебра,

нанесенный на стеклянную форму, наращивали никель и медь. По окончании наращивания рефлектор отделяли от формы, серебро с его поверхности удаляли, а никелевую поверхность для повышения отражательной способности покрывали слоем родия в 0,05 микрона.

Так же, как и крупные рефлекторы для прожекторов, готовят катафоты для дорожных знаков (рис. 33), отражающие свет, идущий от фар машин.

Изготовление изделий гальванопластическим монтажом

Уже в первые годы изобретения гальванопластики были сделаны попытки использовать гальванопластический монтаж для создания художественных изделий, названных «корвиниелло» по имени изобретателя Корвин-Мирбицкого. Он предложил следующий способ изготовления накладных изделий.

На полированной металлической пластине, тыловую сторону и края которой изолируют асфальтом, рисуют желаемое изображение в негативном виде. Затем готовят украшения — портреты или рисунки из перламутра, фарфора, янтаря, слоновой кости, мозаичных камней, металла и т. п. — и наклеивают их асфальтовым лаком лицевой стороной на соответствующие места рисунка. После этого тыловую сторону наклеенных украшений покрывают проводящим слоем, а на свободные части металлической пластинки наносят разделительный слой (смазывают маслом).

Подготовленную таким образом форму переносят в ванну для затяжки и наращивания меди. Наращиваемая медь прочно связывает все наклеенные украшения так, что по окончании наращивания и отделении металлической пластины получается мозаичная картина, представляющая законченное художественное произведение.

В наше время «корвиниелло» представляют только исторический интерес, но идея гальванопластического монтажа нашла широкое применение в технике как простой и удачный способ изготовления различных сложных конструкций.

Примером использования гальванопластического монтажа может служить изготовление статических трубок Пито. В некоторых конструкциях этих трубок камера для сжатого воздуха должна вмещать нагреватели, сопротивления, трубки и перегородки.

Для изготовления трубок Пито отдельные простые элементы конструкции соединяют при помощи какого-нибудь легкоплавкого материала, например воскового сплава. Затем сплав придают форму камеры, в которую должны быть заключены отдельные узлы. На изготовленную форму наращивают металл до толщины, обеспечивающей достаточную прочность, а затем форму выплавляют в масляной ванне при температуре

300°. Полученная металлическая оболочка без швов, пайки и т. п. прочно связывает отдельные детали конструкции и оформляет законченное изделие (рис. 34). Наружную поверхность камеры после шлифования и полирования никелируют или хромируют.

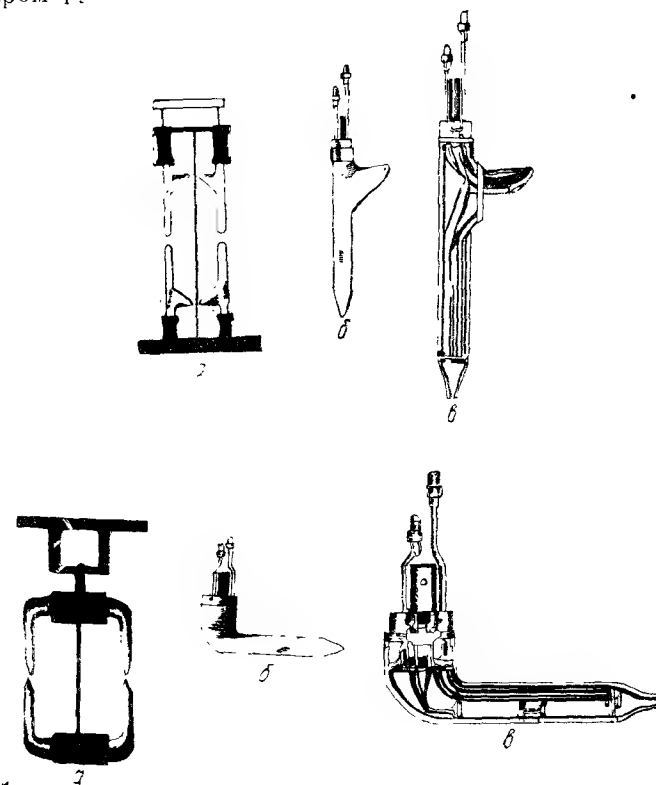


Рис. 34 Трубки Пито, изготовленные гальванопластикой:
а — формы для наращивания; б и в — готовые трубки по окончании наращивания и выплавления формы

Гальванопластический монтаж применяется для изготовления аппаратов с каналами для теплоносителя. С этой целью в форме располагают стержни или оправки из легкоплавкого сплава соответственно конфигурации необходимых каналов. Затем осаждают медь, никель или железо. По окончании наращивания сплав выплавляют и получают готовый аппарат.

Изготовление абразивных кругов при помощи гальванопластики по существу также является гальванопластическим монтажом. Он заключается в следующем. На плоскую поверхность графитированного воска помещают алмазную крошку. На графитированную поверхность сначала наращивают медь, на тол-

шину примерно 0,07 мм, а затем никель — на толщину, немного большую, чем толщина алмазной крошки, для того что создать замок вокруг зерен. По окончании наращивания ее выплавляют нагреванием; медь с кончиков крошки растворяется, а слой никеля служит связующим для алмазов. Никелевая пленка, содержащая алмазную крошку, затем укрепляется цементом на торцовую или боковую поверхность диска. Преимущество этого процесса заключается в том, что алмазная крошка расположена так, чтобы обеспечить максимум режущих граней на единицу веса алмаза. Алмазной крошки требуется немного, так как она находится только на режущей поверхности, а не рассеяна по всей толщине круга, как в кругу обычного типа.

Было предложено покрывать лестницы, трапы и палубы кораблей листовым материалом из никеля, наращенным гальванопластическим способом на частицы корунда, что обеспечивает сцепление с обувью и устраняет скольжение.

Глава VIII

СНЯТИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОПИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНСТРУМЕНТА

Изготовление матриц для прессования и отливки изделий из пластмассы

Матрицы для прессования изделий из пластмассы должны противостоять давлению до 250 кг/см² и температуре до 200°C. Для этого необходимо, чтобы они обладали твердостью, в крайнем случае, в 150 кг/мм² и имели точные размеры.

В некоторых случаях матрицы должны обладать зеркально гладкой поверхностью без каких-либо дефектов. Если матрица делается составной, то отдельные ее части должны точно сопрягаться.

Изготовление матрицы для прессования изделий из пластмассы способом гальванопластики заключается в том, что поверхность формы, отделанную до высокой степени точности и чистоты, после нанесения проводящего слоя наращивают слоем никеля и меди. В качестве формы часто может быть использовано непосредственно пластмассовое изделие. По окончании наращивания матрицу отделяют от формы, опиливают края до нужного размера и для повышения износостойкости хромируют. Так как слой никеля и меди толщиной в 1—2 мм недостаточен для того, чтобы противостоять высоким давлению, тыловую сторону матрицы обрабатывают до плоской шлифуют, полируют и монтируют в стальную прессформу.

(рис. 35 и 36). Главное преимущество этого процесса состоит в том, что позитивную форму гораздо легче обрабатывать и корректировать, чем соответствующую ей негативную матрицу.

Гальванопластический способ изготовления матриц дает возможность с одной изготовленной формы готовить практически неограниченное число матриц и, таким образом, облегчает и удешевляет массовое производство изделий.

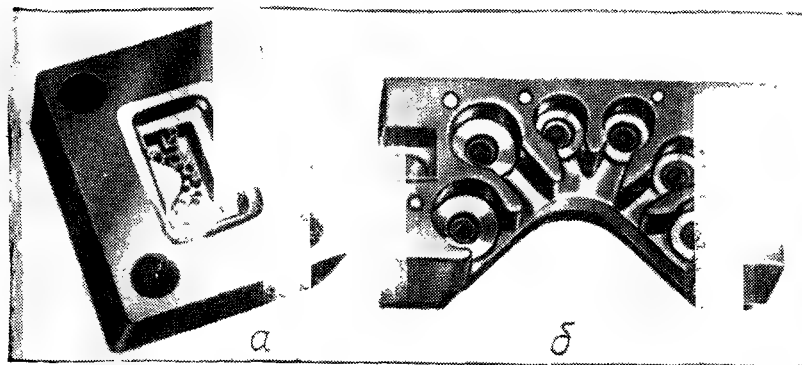


Рис. 35. Многогнездная матрица для прессования мелких деталей:
а — прессформа; б — матрица, снятая с формы и изготовленная гальванопластикой



Рис. 36. Прессформа для прессования ажурной брошки.
Матрицы-вкладыши изготовлены гальванопластикой

Матрицы, изготовленные путем гальванопластики, успешно применяются в следующих областях: литье под давлением, режущее литье, прессование, тиснение.

В качестве примеров ниже описаны способы изготовления матриц для прессования изделий различной степени сложности и точности.

Матрицы для прессования граммофонных пластинок

Массовое производство граммофонных пластинок стало возможным только благодаря гальванопластике. Если матрицы для прессования любых изделий из пластмассы можно выпол-

нить гравированием по стали или бронзе и применение способа гальванопластики. В данном случае только облегчает и удешевляет процесс, то высококачественные матрицы для прессования грампластинок вообще невозможно изготовить никаким иным способом кроме гальванопластики.

Форму для матрицы грампластины готовят путем механической записи звука на диске из воскоподобного сплава, называемого сокращенно воском, или на тондиске, представляющем собой тонкий металлический или стеклянный диск с нанесенным на нем слоем лака.

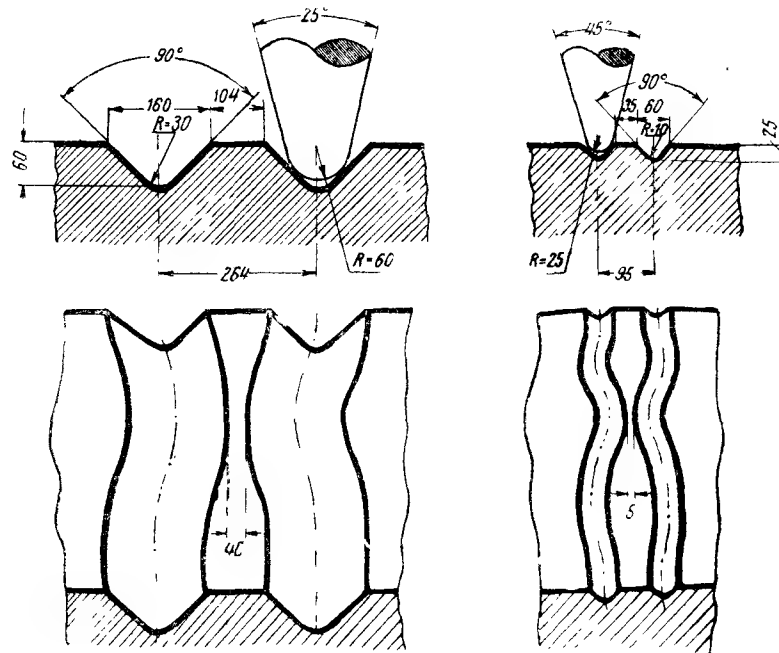


Рис. 37. Звуковая канавка на грампластинке: слева — на обычной, справа — на долгоиграющей. Размеры — в микронах

Запись получается в результате резания диска специальным корундовым резцом. Резец установлен на суппорте станка, который при вращении диска передвигает резец от края диска к центру. Вследствие вращения диска при записи на нем образуется звуковая канавка по спирали. Глубина звуковой канавки весьма мала — не более 60 микронов. Форма поперечного сечения канавки показана на рис. 37, где сравниваются звуковые канавки обычной и долгоиграющей пластинок. Длина канавки достигает сотен метров.

К воскам и тондискам, на которых производится запись, предъявляются [3] очень высокие требования. Диски, во избе-

жание биения при записи, должны быть равномерными по толщине, поверхность их должна обладать высокой гладкостью, так как в противном случае при воспроизведении звука получается шипение.

Необходимо помнить, что все последующие копии формы точно повторяют ее дефекты и чем лучше поверхность записанного воска или тондиска, тем лучше качество грампластинки.

Перед нанесением проводящего слоя поверхность диска должна быть тщательно очищена от пыли. Заметаллизованные пылинки копируются в виде углублений на металлической копии, т. е. в виде выпуклостей на пластинке. При прослушивании пластинки такие выпуклости или наросты, если они находятся в канавках, прослушиваются как щелчки и треск.

Проводящий слой наносят на записанные воск и тондиски либо химическим серебрением, либо вакуумкатодным распылением золота или серебра.

Проводящий слой должен быть равномерным по толщине и омическому сопротивлению, обеспечивать быстрое осаждение металла в гальванической ванне и гарантировать контактирование, выполняемое по бортовой поверхности диска.

Первичную затяжку металлом можно выполнять как медью, так и никелем. В связи с тем, что никель тверже меди и обладает большей коррозионной стойкостью, лучше выполнять первичное покрытие никелем. Никелевая пленка обеспечивает более длительную сохранность металлических копий (называемых в производстве оригиналами) и позволяет увеличить число снимаемых с оригинала копий.

Восковой диск, покрытый проводящим слоем серебра или золота, не смачивается в водных растворах, поэтому перед запиской диска в ванну поверхность тщательно смачивают 30-процентным раствором этилового спирта. Затем подвеску с диском заведывают в никелевую ванну, предварительно окунув ее 4—5 раз в электролит.

Состав электролита

Никель сернокислый	125—145 г/л
Магний сернокислый	30—50 ..
Борная кислота	30—40 ..
Спирт этиловый	25—35 ..

Режим работы

pH	4,7—5,8
Температура	19—22°

При завешивании в первый момент дают ударный ток в 1 а/дм² на 10—15 секунд при непрерывном покачивании, затем снижают его до 0,1 а/дм² и постепенно, в течение часа, повышают до 0,2 а/дм².

И. П. Лященко установлено [30], что лучшие результаты при осаждении никеля на осажденное в вакууме серебро получают из электролита, в котором отсутствуют ионы хлора. Для предотвращения самопроизвольного подкисления электролита вследствие пассивности анодов, последние необходимо подвергать отжигу в продолжение 1—2 часов при температуре красного каления. Электролит для очистки периодически окисляют перманганатом калия и фильтруют через активированный уголь. рН корректируют содой.

Во время затяжки никелем необходимо следить за тем, чтобы на поверхности не оставалось случайно приставших пылинков или пузырьков. Затяжка дисков производится без перемешивания электролита.

По окончании затяжки диск переносят сначала в ванну подращивания меди, а затем в ванну наращивания, где доводят «первый оригинал» до необходимой толщины.

Состав электролита для подращивания

Медь сернокислая	225—240 г/л
Серная кислота	20—30 „

Режим работы

Температура	25—27°
Плотность тока	2—3 а/дм ²
Перемешивание	сжатым воздухом
Продолжительность	40—60 мин

Состав электролита для наращивания

Медь сернокислая	240—260 г/л
Серная кислота	40—50 „
Сульфированный антрацен или нафталин	0,5—1 „

Режим работы

Температура	27—38°
Плотность тока	6—9 а/дм ²
Перемешивание	сжатым воздухом

Многоступенчатость наращивания вызвана тем, что в процессе наращивания толстого слоя металла на воск необходимо обеспечить отсутствие внутренних напряжений в металле, иначе слой металла может покоробиться или даже оторваться от воска.

По окончании наращивания диск демонтируют, промывают, обтачивают его край и разнимают (рис. 38).

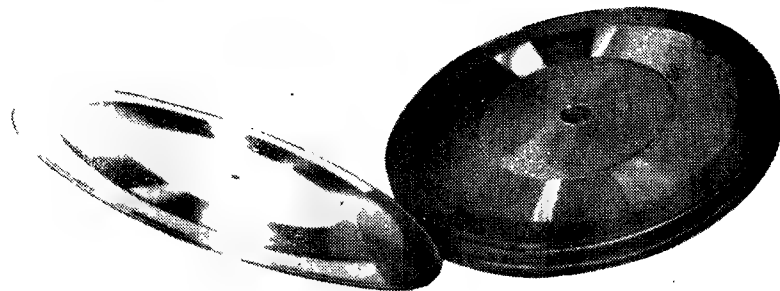


Рис. 38. Отделение первой металлической копии от восковой формы

С воскового диска можно снять только одну металлическую копию, так называемый «первый оригинал». Так как одной матрицы недостаточно для прессования многотысячного тиража пластинок, то металлические копии размножают, готовя вторые «оригиналы», третьи и т. д.

На практике установлены следующие нормы размножения, при которых не наблюдается ухудшения качества звучания. С одного первого оригинала (негативного) можно снимать три вторых (позитивных), с каждого второго — по шесть третьих, с каждого третьего — по шесть четвертых и с каждого четвертого — по десять пятых (впрочем эти нормы нельзя считать достаточно обоснованными). Пятые копии используются как матрицы.

Таким образом, по этой схеме можно получить с одного записанного воска, используя только пятые копии, 1080 матриц. При необходимости это количество может быть увеличено. В качестве матриц могут быть использованы только нечетные негативные металлические копии. Для того чтобы с первого оригинала снять второй (позитивный), на лицевую сторону первого оригинала наносят разделительный слой. Перед нанесением разделительного слоя оригинал промывают бензином, чтобы удалить следы воска, тщательно обезжиривают, декапируют и промывают.

Разделительный слой наносят путем погружения оригинала в раствор двуххромовокислого калия (1,5—3 г/л) на 10—30 секунд, в зависимости от концентрации раствора. После промывки оригинал завешивают для наращивания никеля,

а затем меди до необходимой толщины. Готовый дубль (так называют металлический оригинал с наращенной копией) обтачивают по борту и разнимают. Таким же образом получают остальные копии.

Контроль количества наращенной меди ведется взвешиванием или при помощи счетчиков амперчасов. Качество поверхности контролируется путем осмотра невооруженным глазом и под микроскопом. Четные копии, кроме того, прослушивают, проигрывая их деревянной или корундовой иглой. Если при прослушивании обнаруживаются щелчки, то копию исправляют гравированием.

Для обработки нечетных копий под матрицу хромируют ее лицевую сторону и протачивают тыловую. Толщина готовой матрицы — 0,8—0,9 мм.

Так как хром осаждается гальваностегически, а не гальванопластически, то слой хрома искажает профиль звуковой канавки. Оптимальная толщина хромового покрытия равна 3 микронам. При меньшей толщине снижается износостойкость матрицы, при большей искажается звучание.

Исследование матриц в эксплуатации, проведенное автором, показало, что во время работы матрицы в первую очередь наступает износ хромового покрытия. Для удлинения срока службы матрицы (в тех случаях, когда само тело матрицы, т. е. медь и никель, не нарушены) можно растворять изношенное хромовое покрытие и заменять его новым слоем.

Тыловая сторона матрицы должна быть обработана до высокой степени чистоты, так как дефекты тыловой стороны при прессовании передавливаются на лицевую сторону матрицы и дают отпечаток на пластинке. Готовые матрицы заряжают в стальные прессформы и помещают на прессы.

Матрицы для прессования искусственных зубов

Массовое производство зубов из пластмассы невозможно без достаточного количества матриц.

До последнего времени матрицы изготавливались только гравированием по стали или бронзе. Способ этот связан с большой затратой времени. Чтобы изготовить матрицу, отвечающую всем требованиям зубной техники, и точно воспроизвести анатомическую форму зубов, требуется труд гравера-художника. Гравер изготавливает матрицу за 1,5—2 месяца.

Вследствие разнообразия форм и размеров зубов возникает потребность в большом количестве матриц. Так как для изготовления матриц гравированием требуются высококвалифицированные граверы, то организация массового производства затруднена. Попытки изготовления матриц штампованием до сих пор не дали удовлетворительных результатов.

Д. В. Степанов и М. Л. Манукян предложили изготавливать разъемные матрицы для прессования зубов гальванопластикой следующим образом. Матрицы изготавливаются одновременно на комплект зубов: для жевательных — 16 штук, для фронтальных — 12. Толщина наращенной матрицы $3 \div 5$ мм. Для разъемной прессформы форма матрицы — призматическая с обрамляющей плоскостью, имеющей ширину, достаточную для крепления матрицы в стальную рамку. Тыловую сторону матрицы заливают гартом в уровень с высотой стальной рамки.

Способ изготовления разъемных матриц гальванопластикой имеет следующие преимущества:

- 1) точность воспроизведения анатомической формы зубов;
- 2) возможность массового производства матриц;
- 3) быстрота изготовления.

Процесс изготовления матриц для прессования зубов из пластмассы разбивается на несколько стадий, резко отличающихся по характеру выполнения.

Специалисты по моделированию зубов изготавливают модели зубов разной формы и размеров из восковой композиции, обычно применяемой в зубопротезной практике.

Изготовленные восковые зубы переводят в металлические литьем под давлением. Для этого к основанию воскового зуба прикрепляют восковой литник. Всю поверхность зуба вместе с литником обмазывают слоем до 0,5 мм огнеупорной футеровочной массы, состоящей из шамота, каолина и часовьярской глины, и затем хорошо высушивают. У выхода литника делают воронку, затем выплавляют воск. В приготовленную воронку укладывают кусочек нержавеющей стали. При помощи электрической дуги расплавляют сталь и на центрифуге вгоняют расплав в форму. После охлаждения вынимают металлический зуб, обламывают литник и отделывают зуб путем шлифования или полирования.

Изготовленные комплекты зубов монтируют нижней частью зубов на вершину восковой призмы. Оси зубов должны быть параллельны. Расстояние между зубами должно составлять не менее 3 мм.

После того как весь комплект зубов будет установлен на вершине призмы, с него снимают двустороннюю гипсовую форму. Для этого восковую призму вместе с металлическими зубами заливают гипсом и дают застыть. Затем удаляют воск и на его место заливают гипс.

После разъема гипсовой отливки получают две гипсовые формы — вершины зубов и их основания. При правильном разъеме двух гипсовых форм металлические зубы должны остаться на вершине гипсовой призмы (рис. 39) основания зубов. Высушенную гипсовую форму с смонтированными ме-

таллическими зубами пропитывают воском или лаком. верхность призмы должна быть гладкой и не иметь зат или подтеков. После пропитки водонепроницаемыми в ствами призму по кромке нижней панели обвязывают мя медной проволокой, следя за тем, чтобы проволока пл прилежала к телу гипса. В дальнейшем эта проволока сл токопроводящим контактом. Затем приступают к изготк нию первых металлических матриц. На подготовленную му наносят проводящий слой путем восстановления сере Посеребренную призму промывают, высушивают и за вают в ванну для первичного покрытия медью. После по зятжки всей поверхности пленкой меди призму вынима переносят в электролит для наращивания меди.



Рис. 39. Металлические зубы на вершине гипсовой призмы

Наращенную матрицу вынимают из электролита, обр концы (замки) и снимают с гипсовой призмы. Металлич зубы устанавливают в гнезде металлической матрицы. Г установкой зубов металлическую матрицу корректи. Зубы должны плотно входить в свои гнезда. Зазоры м стенками матрицы и зубами аккуратно заделывают во Поверхность тщательно обезжиривают, протирая щетк венской известью, промывают водой и декапируют 5-прс ным раствором соляной кислоты. После этого поверх ь вновь промывают водой и серебрят пастой контактным дом. Оксидируют поверхность 1-процентным раствором ной печени и погружают в электролит для наращивания По окончании наращивания матрицу вынимают, обмь водой и высушивают. Затем опиливают замок и разни.

Таким образом получается матрица, состоящая из половинок. Первая является точной копией жевательно верхности зубов, вторая — точной копией основания. Ввиду того, что обе половинки матрицы изготовлены с и тех же зубов, они хорошо совпадают.

После разъема матрицу направляют на корректировк делировщику. Скорректированную матрицу врезают в форму и делают пробные прессования зубов из пласт или воска. Монтаж матрицы в прессформу осуществл следующим образом. Матрицу вставляют в паз стг рамки, укрепляют винтами, а тыловую сторону матриц

ливают гартом или термическим цементом на высоту сталь- ной рамки. Совпадение матриц обеспечивается тем, что при монтаже обе половинки матрицы надевают на зубы и только после этого начинают монтажные работы.

Полученные металлические матрицы следует размножить, т. е. изготовить любое количество матриц, необходимое для производства. Для этого изготовленными металлическими матрицами прессуют пластмассовые формы комплекта зубов в количестве, нужном для производства. Отпрессованные пластмассовые формы просматривают и делают на торце канавку. В канавку закладывают контактирующую проволоку, прикручивают ее, чтобы она плотно прилежала к телу формы, и все дальнейшие работы ведут на проволоке (рис. 40).

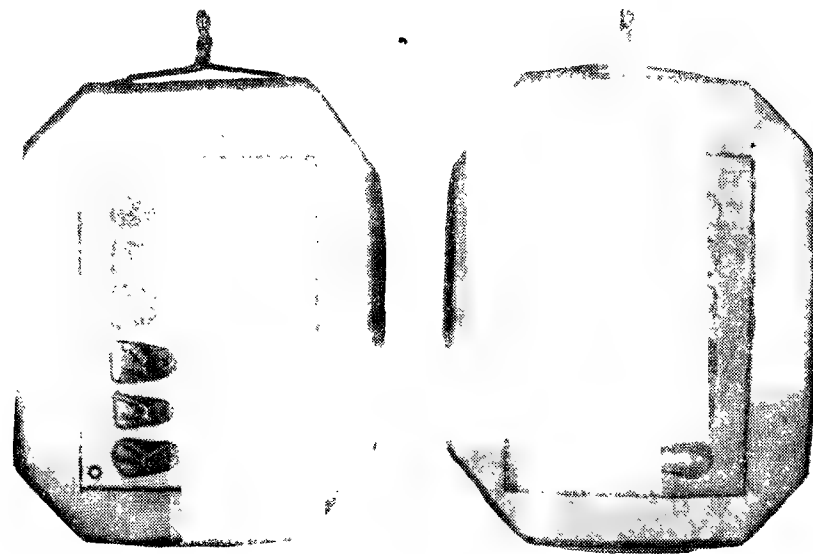


Рис. 40. Формы из пластмассы, подготовленные для наращивания матриц для прессования искусственных зубов

Проводящий слой наносят химическим серебрением, причем форму не кладут на дно ванночки, а укрепляют на весу на контактной проволоке так, чтобы зубы ни одной точкой не касались дна или стенок ванночки.

Для повышения износостойкости поверхность рабочих матриц должна быть более твердой, чем поверхность первых матриц. Поэтому первым слоем по серебру осаждают никель. Посеребренную восковую форму смачивают раствором электролита для наращивания никеля со спиртом (2 : 1) и, не промывая водой, быстро загружают в электролит для наращивания никеля.

После окончания наращивания слоя никеля восковую форму, не промывая водой, быстро переносят в ванну для наращивания меди. Загрузку в электролит проводят под током.

Наращенную матрицу опиливают, разнимают, монтируют в прессформу и хромируют. Тыловую сторону матрицы перед установкой на пресс заливают твердым сплавом. Размеры и конструкция прессформы зависят от типа прессов.

Матрицы для прессования пластмассовой галантереи

Матрицы для прессования брошек, камей, пуговиц и игрушек изготавливаются по схеме, описанной выше. Обычно в качестве первоначальной формы может быть использовано имеющееся изделие.

Если можно использовать готовое изделие, на него наносят проводящий слой, а затем наращивают никель и медь. В тех случаях, когда готовое изделие нельзя использовать для наращивания, с него снимают восковую, гипсовую или клеевую форму и получают металлическую копию такой формы. Если нужно выполнить разъемную матрицу из двух половинок, например для прессования кукольных головок, то эту матрицу готовят с обрамляющей плоскостью и направляющими для точного сопряжения при прессовании. На рис. 41, 42, 43 показаны матрицы для прессования брошек, рамок, пуговиц и кукольных головок.

Матрицы для отливки диффракционных решеток

Диффракционные решетки применяются в физике для изучения спектров. В простейшем виде диффракционная решетка представляет собой ряд прозрачных щелей одинаковой ширины, разделенных одинаковыми непрозрачными полосами. Диффракционные решетки изготавливаются обычно на стекле, на которое специальной делительной машиной наносится до 300 линий на 1 мм.

Невооруженным глазом такую решетку рассмотреть невозможно. Только в отраженном свете по радужному отражению можно обнаружить границы решетки. Естественно, что изготовление таких решеток очень трудоемко и дорого. В то же время необходимо готовить большое количество этих решеток в качестве наглядного пособия для школ.

Автором совместно с Л. Э. Левиным были выполнены металлические копии с готовой диффракционной решетки, изготовленной на делительной машине. Процесс проводился по обычной схеме. Проводящий слой был нанесен химическим се-



Рис. 41. Матрицы для прессования пластмассовой галантереи, изготовленные гальванопластикой, до монтажа в прессформу

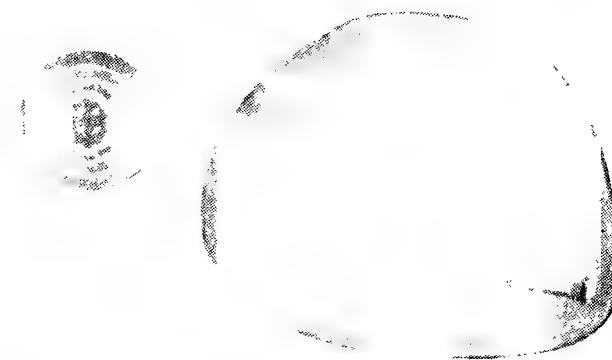


Рис. 42. Матрицы для прессования пластмассовой галантереи, изготовленные гальванопластикой

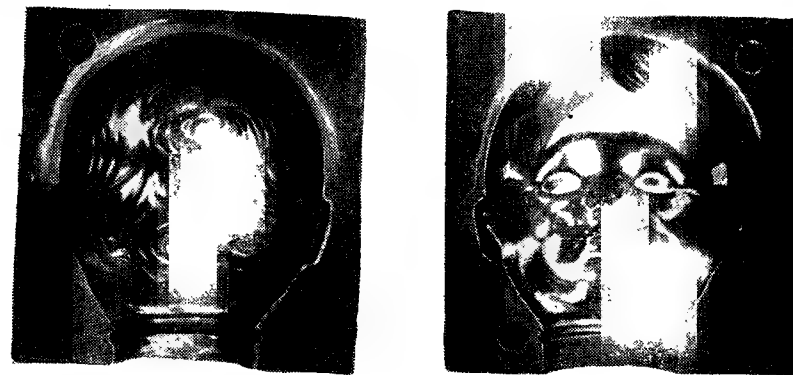
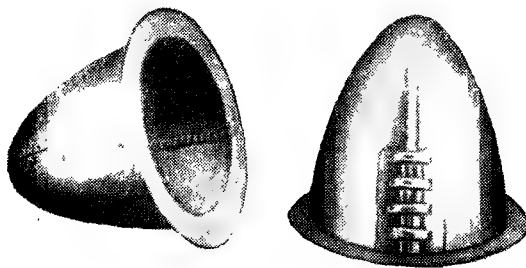


Рис. 43. Матрицы для прессования двух половинок кукольных головок, выполненные гальванопластикой

ребрением, первичное покрытие выполнено никелем, наращивание до требуемой толщины — медью.

Металлическая копия была использована в качестве матрицы, на которую наливали органическое стекло и по затвердевании отделяли слой стекла с отпечатанной на нем дифракционной решеткой.



Таким путем дорогостоящий и сложный способ изготовления дифракционных решеток был заменен более дешевым и простым.

Рис. 44. Матрицы для изготовления форм спортивных мячей, выпотненные гальванопластикой

Количество при-
меров использования
гальванопластики для
приготовления матриц можно значительно расширить. Таким
способом делают матрицы для изготовления резиновых шин,
рифленых резиновых подошв, спортивных мячей (рис. 44), для
прессования мыла, свечей и т. д.

Изготовление инструмента для печати

Изготовление гальваностереотипов

Впервые в типографском деле гальванопластика была применена в Русской экспедиции заготовления государственных бумаг в 1839 г. Стереотипы, полученные гальванопластикой, являются в настоящее время самыми совершенными. Их применяют для печатания всех видов текста и многокрасочных иллюстраций на плоских и ротационных машинах. Гальванические стереотипы незаменимы при больших изданиях: если обычный литой стереотип выдерживает от 40 тысяч до 80 тысяч оттисков, то медный гальваностереотип может выдержать 200—300 тысяч, а железный — до 7,5 миллионов оттисков и полностью воспроизвести все детали оригинальной печатной формы.

Металлом для печатающего рельефа в гальваностереотипах может быть медь, никель, железо и хром.

Для получения гальваностереотипов применяют свинцовые, восковые, целлулоидные и пластмассовые формы (рис. 45). Свинцовые формы точно воспроизводят детали оригинала, обладают малой усадкой после тиснения, что имеет большое значение при изготовлении гальваностереотипов для многокрасочной печати, хорошей электропроводностью. Они просты в изготовлении и допускают наращивание в горячих электролитах.

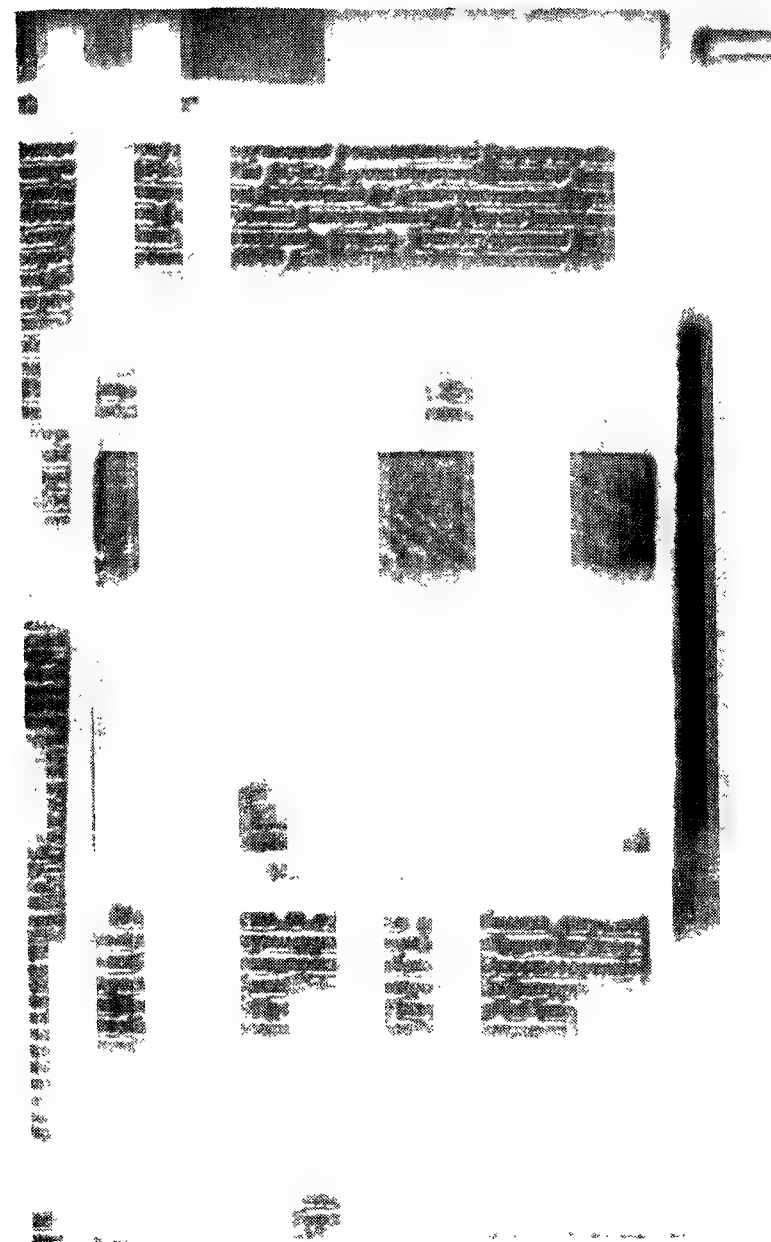


Рис. 45. Форма из винилита для наращивания гальваностереотипа

Недостаток свинцовых форм заключается в том, что на них плохо воспроизводятся тонкие штрихи шрифта или рисунка.

М. М. Нуркас [44] приводит следующие данные о необходимом давлении при изготовлении свинцовой формы: для клише с растром в 48 линий на сантиметр удельное давление должно быть 500 кг/см^2 , для штрихового клише — 250 кг/см^2 и для набора — 100 кг/см^2 .

Восковые формы можно получить с любых сложных рисунков шрифта, с цинковых клише и набора, а также с ксилографий, однако восковые сплавы непригодны для получения форм многокрасочной печати вследствие усадки воска.

Для изготовления форм из воска сначала отливают пластины необходимого формата. Отлитые пластины шлифуют до получения гладкой поверхности, после чего поверхность графитируют. Оригинальную печатную форму также графитируют, тщательно удаляя фукером излишки графита. После этого восковую пластинку прогревают и кладут графитированной стороной на рельеф печатной формы. Тыловую сторону восковой пластинки покрывают листом цинка, смоченным мыльной водой, чтобы она не пристала к плите прессы.

Установив подготовленную форму под пресс, выдерживают ее под давлением 5—6 секунд. Величина давления на восковую форму зависит от характера и размера оригинала и определяется опытным путем. Н. А. Рейхель [45] указывает величину давления в 10 кг/см^2 .

После отделения восковую форму покрывают проводящим слоем и завешивают в ванну для наращивания металлом.

Для тиснения целлулоидных форм требуется значительно меньшее давление, чем для свинцовых или восковых. В связи с этим целлулоидные формы можно готовить с любых оригиналов без повреждения шрифта. Для тиснения требуются менее мощные прессы.

К недостаткам целлулоида относятся опасность его воспламенения и необходимость нагрева перед тиснением.

Целлулоид, предназначенный для тиснения форм, должен иметь одинаковую и равномерную толщину. Поверхность целлулоида должна быть ровной и гладкой, без царапин, порезов и других дефектов.

Целлулоид переходит в пластическое состояние при температуре $110\text{--}120^\circ$. Перед тиснением целлулоид покрывают 0,2—0,3-процентным раствором каучука в бензине, сушат и графитируют. Оригинальная форма перед тиснением должна быть нагрета. Целлулоид разогревают на плите нагревателя до пластического состояния, затем переносят на нагретую оригинальную форму и кладут графитированной стороной на печатающий рельеф. Сверху покрывают эластичной прослойкой из двух полотнищ фланели и пяти-шести листов бумаги и делают оттиск. Тиснение выполняют на рычажных прессах. По-

сле тиснения форму оставляют в прессе под давлением в течение 2—3 минут. После остывания готовую матрицу снимают с формы, наносят проводящий слой, монтируют и завешивают в ванну для наращивания.

Для затяжки форм обычно применяют никель, а для наращивания — медь или железо. Полученная гальванопластическая копия не может быть непосредственно использована для печати вследствие недостаточной толщины и механической прочности. Для усиления гальваностереотипа его тыловую сторону лудят и заливают специальным типографским сплавом — гартом. По ОСТ 7412, сплав для заливки гальваностереотипов состоит из 95% свинца, 3% сурьмы и 2% олова. Твердость по Бринеллю — 10, температура плавления $285\text{--}290^\circ$. Лужение производят для улучшения сцепления гарта с гальванопластической копией. Лужение можно выполнять горячим способом и гальваническим путем.

Для удобства заливки по краям гальванопластической копии делают бортики-ограничители. Заливку металла производят на прессе или на специальном станке. Заливка в прессе способствует получению гальваностереотипов с ровной поверхностью печатающего рельефа и с плотной структурой металла. Для ротационных печатных машин делают изогнутые гальваностереотипы. Механическая обработка гальваностереотипов заключается в опиливании краев, рихтовании или нивелировании печатающего рельефа, шлифовании тыловой стороны и обработке боковых граней для монтажа гальваностереотипа.

Корректурные исправления отдельных элементов печатающего рельефа производятся гравером.

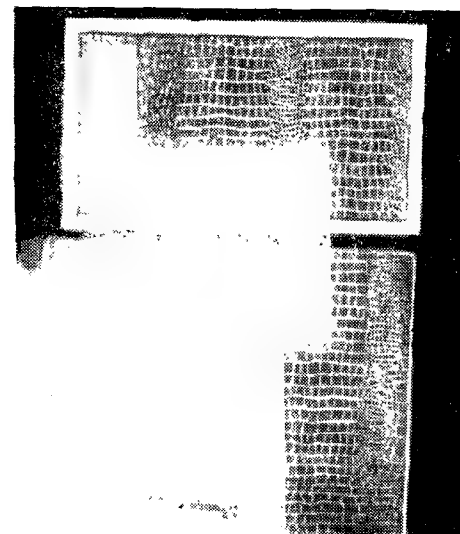


Рис. 46. Матрица для тиснения искусственной кожи, выполненная наращиванием металла на натуральную крокодиловую кожу

Изготовление матриц для тиснения кожи

Способом гальванопластики готовят также матрицы для тиснения бумаги и кожи. В последнем случае в качестве формы

используют натуральную кожу, например крокодиловую, которую натягивают на рамку, пропитывают для устранения гигроскопичности и после нанесения проводящего слоя наращивают до необходимой толщины. Рис. 46 иллюстрирует воспроизведение тончайших деталей рельефа кожи.

Глава IX

СНЯТИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОПИЙ ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ И РАЗМНОЖЕНИЯ ПРЕДМЕТОВ ИСКУССТВА.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Изготовление скульптуры

Гальванопластика широко применяется для воспроизведения и размножения скульптуры. Гальванопластически можно воспроизводить как небольшие скульптурные произведения — барельефы, медали, плакетки, — так и монументально-декоративную скульптуру — бюсты, статуи, скульптурные группы. Оригинал, изготовленный скульптором, обычно не используют для гальванопластического наращивания, так как это может привести к его порче или гибели. С оригинала снимают формы, на которые и наращивают металл. Формы для воспроизведения скульптурных произведений чаще всего выполняют из гипса или воска. Способ изготовления формы зависит от материала оригинала и от сложности его очертаний.

Для воспроизведения барельефа, медалей и других изделий несложного профиля форму готовят целиком на все изделие. Для статуй и скульптурных групп приходится делать составные формы или готовить отдельные формы на отдельные части скульптуры, а по окончании наращивания монтировать скульптуру из отдельных элементов.

Очень важно при изготовлении формы правильно распределить границы отдельных частных форм, чтобы они хорошо сопрягались при монтировочных работах.

Наиболее простым случаем является изготовление форм для барельефов и медалей. Чаще всего для этой цели применяют восковые сплавы.

Для получения формы восковой сплав расплавляют и заливают его на копируемый оригинал (металлический, гипсовый, деревянный и т. п.). Для того чтобы расплавленный воск при этом не растекался, используют металлические обечайки или жестяные противни с высотой стенок, соответствующей высоте копируемого рельефа и обеспечивающей достаточную прочность формы.

Размеры противня или обечайки для устройства контакта должны быть несколько больше копируемой площади.

Перед заливкой воском металлические оригиналы необходимо тщательно очистить и подогреть до температуры 50—60°, а деревянные или гипсовые хорошо высушить и пропитать лаком, иначе во время заливки из них будет выделяться воздух. Расплавленный воск надо заливать медленно, равномерной струей, направляя ее не на оригинал, а в пространство между оригиналом и стенкой противня. Такой способ заливки обеспечивает получение хорошей поверхности воска, без пор и раковин.

При изготовлении форм для статуй и скульптурных групп пользуются гипсом.

Со скульптур, выполненных в глине или пластилине, снимают черновые формы, состоящие обычно из двух или трех частей. С отдельных частей снимают металлические копии, из которых затем монтируют готовую скульптуру.

В случаях, когда первоначальный оригинал должен быть сохранен и с него невозможно обычными приемами снять составную форму, применяют следующий искусственный прием. Скульптуру предварительно размечают на отдельные участки, с которых гипсовую форму можно отделить без повреждения оригинала. Затем с каждого участка снимают гипсовую форму и укладывают все формы в общий кожух так, чтобы в целом они составили негативную гипсовую копию скульптуры. Далее эту форму, составленную из кусков и называемую поэтому кусковой, набивают глиной или пластилином. Глину для уменьшения усадки замешивают на хлористом кальции или глицерине. Набивку ведут небольшими порциями, хорошо утрамбовывая, для того чтобы глина резко воспроизвела детали формы. Набитую глиной кусковую форму оставляют на 30—40 часов, после чего разбирают ее и отдают глиняную модель на корректировку скульптору.

После исправлений, внесенных скульптором на глиняную модель, готовят монолитную гипсовую форму. Для этого на имеющуюся модель наносят жидко разведенный гипс. Вперемешку со слоями гипса укладывают в качестве арматуры редкую мешковину. В зависимости от размеров скульптуры толщина стенок колеблется от 5 до 10 см.

После того как гипс высохнет, глину из формы осторожно удаляют. Затем в форме просверливают небольшое отверстие, необходимое для стока жидкостей при промывке, пропитке и наращивании формы.

После высыхания формы, ее пропитывают, как указано в главе II, графитируют и наращивают металл, используя внутренний анод. При воспроизведении скульптур не требует-

ся столь высокая точность, как во многих технических из-
лиях, поэтому нанесение проводящего слоя осуществляют
графитированием. При контактировании и наращивании ску-
птур необходимо принимать специальные меры для регули-
рования равномерности осаждения.

Наращивание скульптур и барельефов осуществляют
обычно в медных ваннах. По окончании наращивания метал-
ла отделяют от формы, обрезают края, производят монтиров-
ные работы, сваривание или пайку швов и затем отделяют
готовое изделие одним из следующих способов: электрохи-
мическим золочением, серебрением, химическим окрашивани-
ем оксидированием под старое серебро или бронзу.

Уменьшение барельефов

Уменьшение металлических копий (художественных
рельефов, фирменных марок и других изделий) без искаже-
ния пропорций основано на использовании усадки восковых сп-
лавов при остывании от температуры плавления до комнатн

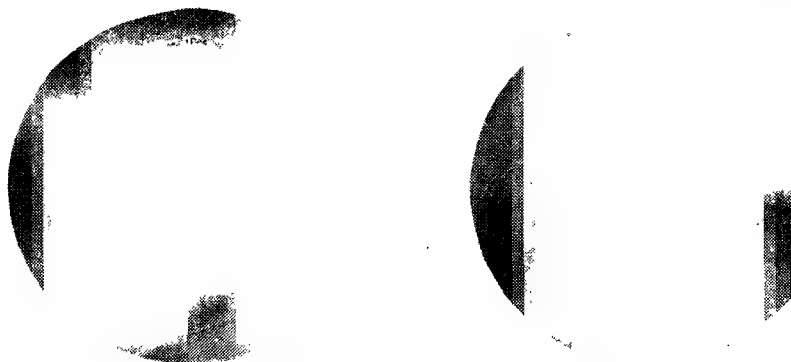


Рис. 47. Уменьшение барельефа «Танкист» (скульптор В. М. Жогин)

Работу проводят следующим образом. С металлического
рельефа отливкой получают восковую негативную копию.
После отделения от барельефа восковая копия при остыва-
нии вследствие усадки, несколько уменьшается в размерах.
Остывшую восковую отливку наносят проводящий слой и
наращивают медь до необходимой толщины. После разреза-
ния получается металлический барельеф уменьшенного размера.

Повторными последовательными отливками восковых ко-
пий и наращиванием металла можно довести размеры барелье-
фа до любой заданной величины.

На рис. 47 изображено уменьшение барельефов, выпол-
ненное в Институте звукозаписи В. М. Жогин.

Использование гальванопластики для ускорения анализа гальванически осажденного сплава

При гальваническом осаждении сплавов почти всегда необ-
ходимо контролировать состав полученного покрытия. Для ана-
лиза сплав обычно растворяют химическим или электрохи-
мическим путем. При этом в раствор переходит и часть основ-
ного металла, на который наращивался сплав, что в большин-
стве случаев мешает определению компонентов покрытия.

Для упрощения и ускорения анализа сплавов, полученных
гальваническим осаждением, нами предложен [46] следующий
способ, устраняющий попадание основного металла в анализи-
руемый раствор.

Параллельно с покрываемым изделием в ванну подвешива-
ют контрольный образец, на который нанесен разделитель-
ный слой. В зависимости от природы основного металла в ка-
честве разделительного слоя можно исполь-
зовать оксидные, сульфидные, хроматные и
одидные пленки. Для нанесения раздели-
тельного слоя погружают предварительно
безжиренный и промытый образец на не-
сколько секунд в разбавленный (0,3—1-про-
центный) раствор соответствующей соли.
Образец с нанесенным разделительным сло-
ем промывают водой и под током поме-
щают в гальваническую ванну.

По окончании наращивания осадок
сплава легко отделяется от основного ме-
талла по разделительному слою (рис. 48),
оставляя гальванопластическую копию.
При двух-
компонентном сплаве можно, пользуясь точ-
ной навеской, определить в анализируе-
мой пробе только один компонент, а другой
исчислить по разности, что значительно
коротит проведение анализа.



Рис. 48. Отделе-
ние осадка сплава
от основного ме-
талла по раздели-
тельному слою

Использование гальванопластики для исследования поверхности

Гальванопластика может быть использо-
вана в научно-исследовательской работе для
следования микрогеометрии поверхности без ее поврежде-
ния.

Так, например, можно получать гальванопластические
копии режущего инструмента, абразивных кругов и т. п. и на
их изучать все стадии постепенного износа инструмента.

Здесь уместно упомянуть о том, что М. Г. Богуславский [47] осуществил гальванопластическое изготовление эталонов чистоты поверхности. На рис. 49 показаны эталоны чистоты поверхности, выполненные гальванопластикой.

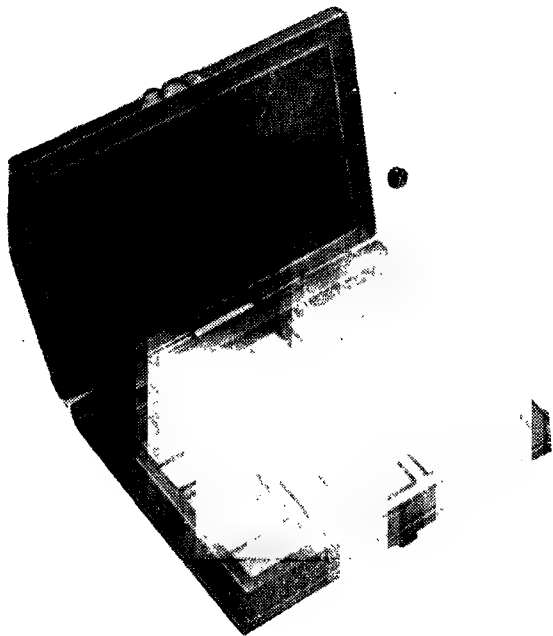


Рис. 49. Эталоны чистоты поверхности, выполненные гальванопластикой

Глава X

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ НЕПРОВОДНИКОВ

Металлизация пластмасс

В последние годы гальванопластику начали применять для металлизации пластмасс.

Покрытие пластмасс металлами значительно расширяет сферу их применения и представляет интерес для многих отраслей промышленности. При правильной конструкции изделия и тщательном выборе металла и типа пластмассы можно сочетать лучшие качества обоих материалов и получить такую комбинацию полезных свойств, которой не обладает каждый материал в отдельности.

Покрытие пластмасс металлом значительно повышает их прочность, сопротивление растяжению, удару, изгибу и истиранию. Во многих случаях сопротивление растяжению или удару повышается на 10—30%. Очень часто покрытие металлом повышает износостойкость пластмасс.

Применение пластмасс иногда ограничивается их относительно низкой теплостойкостью (термопласты). Металлическое покрытие помогает рассеиванию тепла.

Металлические покрытия дают возможность сочетать в одном материале изолятор с проводником. Коррозионная стойкость металлического покрытия на пластмассовом основании выше, чем на металлическом, потому что на металлизированных пластмассах отсутствует электрохимическое взаимодействие покрытия с основанием.

Ввиду того что металлы лучше пластмасс отражают свет, металлизация может применяться для изготовления пластмассовых зеркал с металлическим отражающим слоем как для декоративных, так и для технических целей.

Пластмассовые детали легко готовить любой сложной конфигурации; они обладают легким весом и приятным цветом. В сочетании с блестящим металлическим покрытием такие детали очень декоративны.

Легкий вес металлизированных пластмасс дает возможность использовать их для таких нужд, где наряду с легкостью требуется, чтобы деталь имела металлическую поверхность.

Другим важным свойством металлизированных пластмасс является их водонепроницаемость. Сплошное металлическое покрытие в большинстве случаев полностью исключает проникновение воды, масел или растворителей в пластмассу, причем чем больше толщина металлического покрытия, тем больше водонепроницаемость; так, например, ацетат целлюлозы без металлического покрытия адсорбирует за 24 часа 3,1% воды, а после покрытия медью толщиной в 0,08 мм — только 0,9% воды. Для металлизации можно использовать отходы пластмасс, например смесь отходов разного цвета.

Металлизированные пластмассы весьма устойчивы к вибрациям, что делает их очень ценным материалом в самолетостроении.

Цель металлизации пластмасс: 1) получение заменителей дефицитных металлов, 2) получение материала, обладающего комбинацией свойствами пластмассы и осажденного металла. Путем металлизации пластмасс не имитируют металл, изготавливают изделия, которые нельзя экономично изготовить из металла. Детали сложной формы, например, легче могут быть изготовлены из пластмасс, чем из металла. Пайка металлизированных пластмассовых деталей с другими пластмассами или металлическими деталями также осуществима.

При металлизации пластмасс следует принимать во внимание природу пластика. Пластики, адсорбирующие воду, легко деформируются в водной среде, вследствие чего покрытие разрушается. Поэтому имеет значение, при нанесении на них металла, не только связующая основа, но и природа наполнителя, так как наполнитель влияет на адсорбцию.

Тепловой коэффициент расширения пластмасс много выше, чем у металлов. Коэффициент расширения металлов колеблется в пределах $0,5-3 \cdot 10^{-5}$, а коэффициент расширения пластмасс $3-30 \cdot 10^{-5}$. Полистирол — одна из наиболее стабильных смол — имеет коэффициент расширения $7 \cdot 10^{-5}$. Несоответствие коэффициентов расширения приводит к нарушениям связи между металлом и пластмассой при перепадах температур.

Применение дисперсных минеральных наполнителей, имеющих небольшой коэффициент теплового расширения, позволяет получать пластмассы с коэффициентом теплового расширения, близким к металлам.

При металлизации пластмасс большое значение имеет предварительная обработка пластика, цель которой — улучшить сцепление между пластмассой и металлом. Предварительная обработка зависит от химического характера пластмасс.

При снятии глазури или создании шероховатости на поверхности пластмассы пользуются одним из следующих способов: 1) мокрая голтовка в смеси пемзы и воды, 2) пескоструйная обработка или обдувка мелкоизмельченной окисью алюминия и 3) химическое травление. Выбор способа зависит от размеров, формы и числа деталей, а также химической природы пластика. Мелкие изделия обрабатывают в голтовочных барабанах, вращающихся со скоростью 30—50 об/мин в течение 1—5 часов в смеси пемзы, опилок и воды. При голтовке деталей из казеиновых продуктов воду заменяют керосином, так как вода растрывает казеиновые пластики.

Большие изделия деглазуют путем обдувки мелкоизмельченной окисью алюминия. Химическое травление следует применять очень осторожно с немедленной последующей промывкой.

Выбор раствора для травления определяется природой пластмассы. Так, например, резины обрабатываются в бензине или ацетоне, казеиновые пластики — в воде и гидрохиноне, мочевиноформальдегидные аминопласты — в 10-процентной соляной кислоте, а затем последовательно — в 10-процентном растворе железоммонийных квасцов в течение 15 минут при 90° и в 2-процентном растворе сернокислой меди 3 минуты при 30° .

Для пластиков фенольноформальдегидного и мочевиноформальдегидного типа, так же как и для эфиров целлюлозы, рекомендуется [48] обработка в растворе следующего состава:

Серная кислота (уд. вес 1,84)	256 мл
Азотная кислота (уд. вес 1,38)	128 ..
Соляная кислота (уд. вес 1,2)	1 ..
Вода	32 ..

При травлении пластмасс группы эфиров целлюлозы можно применять 5—10-процентный раствор едкого натра. Время травления составляет от 1 до 5 минут. Можно также применять органические растворители, например 10-процентный раствор ацетона.

Для продуктов ацетатцеллюлозы рекомендуют нормальный раствор едкого натра, для фенолов — ацетон, для полистирола — некоторые алифатические спирты (эфиры уксусной кислоты).

После травления необходима тщательная промывка поверхности, а в случаях, когда травление ведут в кислотных растворах, также нейтрализация в 10-процентном растворе соды.

После создания шероховатости поверхности следует операция обезжиривания. Для обезжиривания пластмасс можно применять такие вещества, как четыреххлористый углерод, тринатрийфосфат, едкий натр и многие смачивающие агенты. При обезжиривании, как и при травлении, необходимо учитывать химическую природу пластика, чтобы избежать химической реакции между пластиком и обезжиривающим составом. Можно применять при обезжиривании повышенную температуру, но в таких пределах, чтобы она не достигала точки разрушения пластика; рекомендуется обработка поверхности щетками с венской известью.

Для очистки полиметилметакрилата не пригоден дихлорэтан, но вполне пригоден уайт-спирит. Хорошее обезжиривание поверхности пластика достигается при обработке суспензиями глин. После обезжиривания изделия тщательно промывают, после чего они готовы к нанесению проводящего слоя.

Нанесение проводящего слоя на пластмассы осуществляется разными способами: широко применяется химическое серебрение, химическое меднение, катодное распыление, испарение в вакууме и нанесение паст. Способ металлизации не может быть выбран без учета природы и характера пластмассы. Например, испарение металлов в вакууме непригодно для металлизации термопластов, так как температура в камере

обычно превышает 100°, а при этой температуре термопласты деформируются или даже деполимеризуются. Рекомендуют также несмачивающуюся поверхность пластмассы обрабатывать парами хлора, после чего погружать в ванну для серебрения. Ввиду того что медь является сравнительно мягким металлом, не рекомендуется наносить медный проводящий слой на детали с острыми гранями и краями; в остальных случаях медный проводящий слой предпочитают серебряному.

Предложен также способ нанесения вольфрамового или молибденового слоя на пластмассы из щелочных растворов солей соответствующих кислот H_2WO_4 или H_2MoO_4 путем нагревания их в восстановительной среде.

С. С. Крылов и З. Г. Фридкин [49] предложили способ нанесения проводящего слоя на пластмассы по любому заданному рисунку или чертежу. Для этого поверхность пластмассы покрывают медным проводящим слоем. Затем на проводящий слой кистью наносят нужный чертеж или рисунок спиртовым лаком. После высушивания изделие опускают на 30 секунд в слабый раствор азотной кислоты, растворяющий весь проводящий слой, кроме части, покрытой лаком. Затем изделие тщательно промывают водой и опускают в спирт, где лак растворяется, а на изделии остается рисунок, нанесенный проводящим слоем.



Рис. 50. Металлизация мелких изделий из пластмасс

После нанесения проводящего слоя на изделие наращивают гальванически слой металла необходимой толщины. Мелкие изделия (пуговицы, бусы, брелоки, контакты и т. п., рис. 50) покрывают в барабанах, причем некоторые предприятия выпускают больше миллиона мелких деталей в сутки.

Большие изделия (рис. 51) покрываются металлом в стационарных ваннах. При электроосаждении металла на термо-

пласты следует избегать горячих электролитов и промывок в горячей воде.

Металлические покрытия на пластмассах можно шлифовать и полировать на обычных кругах. Тепло, образующееся при шлифовании, быстро отводится путем теплопередачи и излучения от пленки металла, не успевая проникнуть в пластмассу, поэтому не происходит отслаивания покрытия. В ка-

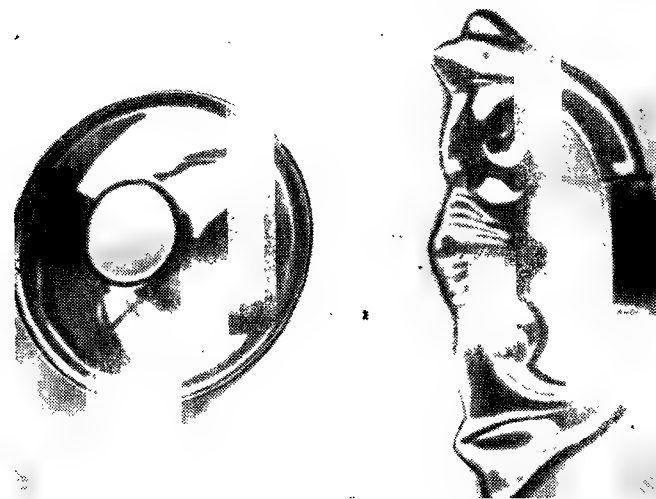


Рис. 51. Металлизация крупных изделий из пластмасс

честве примера приведем описание выполненного автором серебрения текстолитовых вкладышей для подшипников. Покрытие должно было отвечать следующим требованиям: серебряная пленка должна была обладать высокой электропроводностью, хорошей адгезией к текстолитовой поверхности и достаточным сопротивлением истиранию. Толщина серебряной пленки не должна была превышать 1 микрона. Работа проводилась следующим образом: поверхность вкладыша обрабатывали наждачной шкуркой, затем обезжиривали сначала бензином, а потом щеткой с венской известью. После тщательной промывки поверхность обрабатывали свежеприготовленным раствором хлористого олова, затем промывали дистиллированной водой и переносили в ванночку для серебрения.

Для серебрения применяли следующие растворы:

Серебрящий раствор	Восстановитель
Азотнокислое серебро 4 г	Пирогаллол 3,5 г
Вода дистиллированная 1 л	Лимонная кислота 2,6 г
	Вода дистиллированная 1 л

Брали равные части обоих растворов. Серебрение проводилось в охлажденной воде при температуре 12—14°.

В процессе серебрения было замечено, что серебряное покрытие откладывалось только на лакированных глянцевых поверхностях текстолита; на той поверхности, где лаковая пленка была нарушена, серебро не осаждалось — мешала пористость материала. Текстолит в процессе предварительной

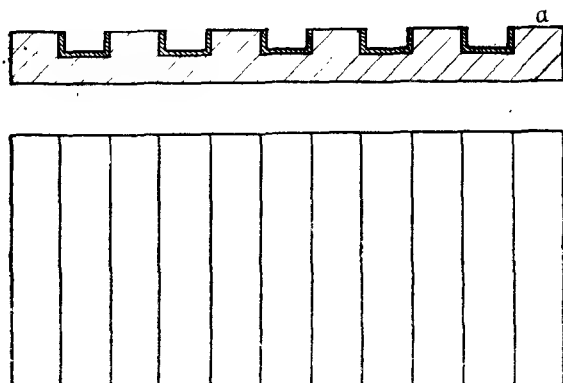


Рис. 52. Металлизация контактных поверхностей из текстолита

обработки поглощали различные электролиты, которые затем мешали осаждению серебра. Проваривание в пчелином воске, которое обычно применяется для устранения пористости, нельзя было провести, так как вкладыши предназначались для работы в условиях повышенной температуры (40—60°). Исходя из этого, для пропитывания был выбран лак БФ-4, которым и была обработана поверхность вкладыша. После обработки лаком БФ-4 вкладыши помещали в термостат и прогревали при температуре 120° в течение 2 часов. Затем поверхность вкладыша, после обезжиривания венской жидкостью и обработки хлористым оловом, серебрили обычным путем, применяя в качестве восстановителя сегнетову соль.

Полученное серебряное покрытие толщиной 0,03—0,05 микрона было испытано в рабочих условиях при удельном давлении 100 кг/см². При этих условиях серебряное покрытие на вкладыше почти полностью сохранилось.

Было выполнено также серебрение и меднение рифленых контактных поверхностей из текстолита (рис. 52). На всю поверхность текстолита по серебряному проводящему слою было нанесено медное гальваническое покрытие толщиной 0,8 мм. После этого на выступающих плоскостях а медное и

серебряное покрытие было удалено шлифованием, а в пазах остались полоски металла. Сцепление металла с текстолитом было настолько прочным, что позволило провести полирование контактных полосок для обеспечения бесперебойного движения скользящих контактов.

Для получения декоративного эффекта автором этой книги было проведено декоративное покрытие деталей термосов. Покрытие выдержало механическое полирование до высокого блеска.

В последние годы металлизация пластмасс широко применяется для следующих целей:

а) получения искусственных драгоценностей и художественной галантереи — пуговиц, зеркал и т. п. Некоторые производства изготовляют тысячи метров мишуры (металлической фольги), покрывая металлом ацетатцеллюлозу, целлофан и другие пластмассы;

б) изготовления оптических деталей. Пленки металлов, нанесенные на прозрачные пластики, обеспечивают при пропускании света частичное его отражение, что необходимо для некоторых оптических устройств. Большое распространение получило изготовление пластмассовых рефлекторов с металлическим отражающим слоем;

в) изготовления электротехнических изделий. При высоких электроизоляционных свойствах пластики металлические пленки могут быть использованы в качестве высокочастотных экранирующих покрытий, в производстве конденсаторов, как элементы печатных электронных схем, как средство для получения электрических контактов на неметаллических материалах, для отвода статического электричества (метакриловые смолы покрывают пленкой платины для предотвращения статических зарядов на их поверхности);

г) в инструментальном хозяйстве. Металлизация неметаллических форм обуславливает хороший отвод тепла и легкий съем отформованных изделий.

Металлизация керамики, фарфора, кварца и стекла

Металлизация керамических материалов позволяет осуществить в одном изделии сочетание проводника с изолятором, увеличить прочность керамических изделий, получить новые оптические свойства или придать большую декоративность изделию.

Для создания шероховатости поверхности керамические материалы обычно травят в плавиковой кислоте, причем время травления уменьшается с повышением концентрации кислоты.

На рис. 53 приведена кривая зависимости оптимального времени травления фарфора от концентрации плавиковой кислоты в растворе [50].

Проводящий слой наносят на керамику пастами с последующим вжиганием или испарением в вакууме (в зависимости от назначения изделия). Слой металла, нанесенный на керамику, можно полировать [51] обычным путем, не рискуя отделить его.

Покрывание керамических изделий металлами применяется как для декоративных целей, так и для технических. Напри-

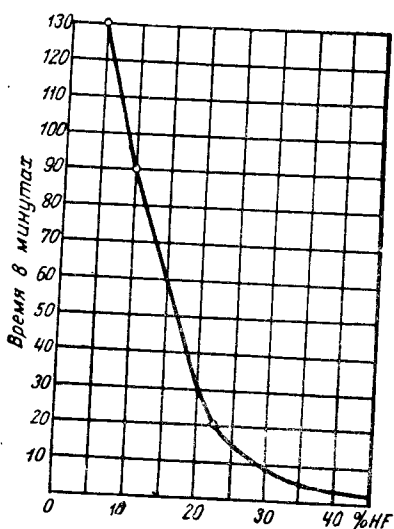


Рис. 53. Зависимость оптимальной продолжительности травления фарфора от концентрации плавиковой кислоты

мер, ртутные резервуары термометров покрывают толстым слоем меди, чтобы предохранить их от механических повреждений. Колбы и реторты также покрывают слоем меди для гарантии безопасного нагрева.

Платиновые покрытия на стекле применяются в оборудовании для высокого вакуума, серебряные пленки на стекле — для изготовления конденсаторов в радиотехнике. Различными металлами покрывают пьезоэлектрические кристаллы.

Автором было получено [52] весьма прочное соединение гальванически осажденной меди с кварцем, что позволило надежно укрепить (напаиванием) металлические фланцы на кварцевых цилиндрах и крышках к ним.

В декоративных целях нанесение металла может быть использовано для украшения фарфоровой посуды, ваз и статуэток. Автором был проведен опыт декорирования фарфорового сервиза таким путем, чтобы наружная сторона чашек была покрыта блестящим никелем, а внутренняя оставалась фарфоровой.

Металлизация кисей, кружев, тканей

Современная технология металлизации тканей не отличается сложностью. Для металлизации ткань натягивают на рамку и в таком положении пропитывают воском. Излишек воска удаляют фильтровальной бумагой, накладывая ее на

ткань и проглаживая утюгом. Вместо пропитки воском можно обрабатывать ткань жидким раствором шеллака или другим разбавленным лаком. Проводящий слой в последнем случае наносят после полного высыхания лака.

По нанесении проводящего слоя ткань покрывают тонким слоем меди, а затем, по желанию, серебрят или золотят.

Металлические кружева могут быть использованы в ювелирных или художественных изделиях как в качестве самостоятельного украшения (например, браслета), так и вставного орнамента (например, в подстаканниках, настольных лампах, абажурах, пудреницах).

На рис. 54 показан внешний вид металлического кружева. Металлизировать можно любые волокна — хлопок, шерсть, шелк, бумагу, лен, джут, коноплю и т. п.

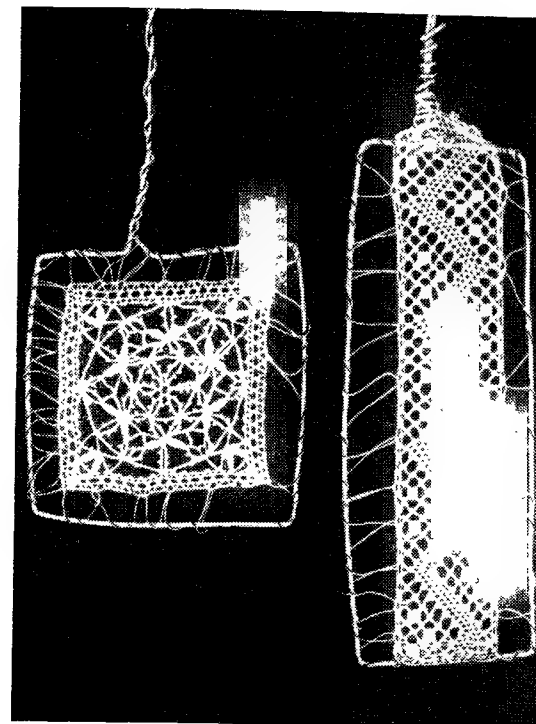


Рис. 54. Металлизация кружева

Металлизация растений и мелких животных

Животные и растительные ткани перед металлизацией необходимо бальзамировать. Для этой цели траву, листья, цветы, фрукты высушивают, а затем обрабатывают в спирте или в растворах хлористого натрия, бария или кальция, уксусной или салициловой кислоты.

Бабочек, жуков, лягушек и т. п. сначала помещают на 24 часа в раствор двуххлористой ртути (15 г/л), который уничтожает запах и предотвращает гниение, а затем обрабатывают, как указано выше.

Цветам и бабочкам нужно придать большую механическую жесткость, для чего лучше всего покрывать их последовательно несколькими слоями разбавленного шеллачного лака. Для придания гибкости рекомендуют обработку в глицерине.

Дерево перед металлизацией проваривают в воске или восковых смесях. Если этого не сделать, то дерево впитает электролит и увеличится в объеме, отчего слой металла может нарушиться.

На подготовленные ткани наносят проводящий слой, наращивают тонкий слой меди и затем любой другой металл по желанию.

Очень красивы покрытые медью различные виды мха. Птичьи перья, золоченные вакуум-катодным распылением, могут применяться в качестве украшения для дамских шляп. Испарением в вакууме можно отделывать также елочные игрушки.

Использование металлизации непроводников для изготовления печатных радиосхем

Печатные электронные схемы были внедрены в массовое производство в начале 1945 г. В современной технике печатные

схемы с успехом используются в радиоприемниках, слуховых протезах, телевизорах и в большом количестве электронных измерительных и контрольных приборов (рис. 55 и 56).

Печатная схема позволяет уменьшить размеры и вес аппаратуры. Кроме того, печатание схем позволяет механизировать и стабилизировать процесс монтажа радиоаппаратуры и исключает ошибки при монтаже. Возможность стандартизации производства, сокращения времени и стоимости сборки и контроля, уменьшения брака, — все эти преимущества делают применение печатных схем рациональным даже в тех случаях, когда размеры и вес аппаратуры не имеют большого значения.

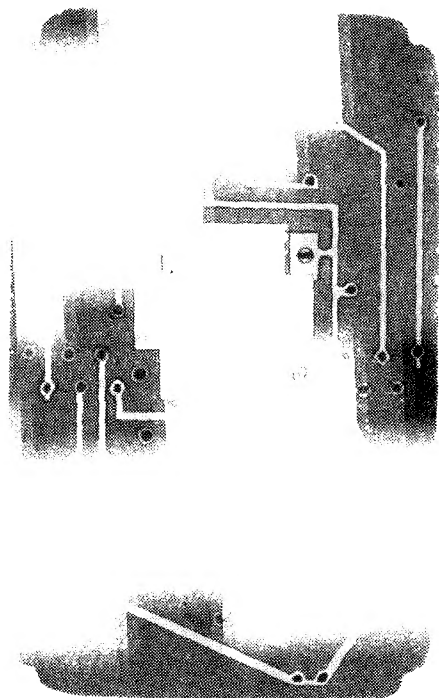


Рис. 55. Печатная схема, используемая для слуховых протезов. Натуральная величина

По методу печатания могут быть изготовлены [53] монтажные проводники сопротивления, конденсаторы, катушки индуктивности, экраны и антенны.

Изготовленные печатные схемы должны устойчиво работать в любых условиях: при различных температурах, влажности и механических сотрясениях.

При конструировании элементы схемы можно располагать в таком же порядке, как если бы необходимо было начертить на бумаге. Обычно схему располагают так, чтобы длина проводов была минимальной и чтобы они не перекрещивались.

Проводящий слой наносят пастами с последующим вжиганием (см. главу III). Печатные схемы после нанесения проводящего слоя необходимо утолстить электроосаждением металла. Для этой цели А. И. Савельевой [54] предложен фенолсульфоновый электролит для электроосаждения сплава «свинец — олово» следующего состава:

Состав электролита

Олово фенолсульфоновое	70—95 г/л
Свинец фенолсульфоновый	55—85 ..
Свободная парафенолсульфоновая кислота	0,4—0,6 ..
Фотожелатин	1,5—2,0 ..

Режим работы

Температура	18—25°
Плотность тока	1,0—1,5 а/дм ²
Аноды	сплав свинца с оловом в отношении 60:40

Осаждаемый сплав хорошо срастается с проводящим слоем и легко паяется.

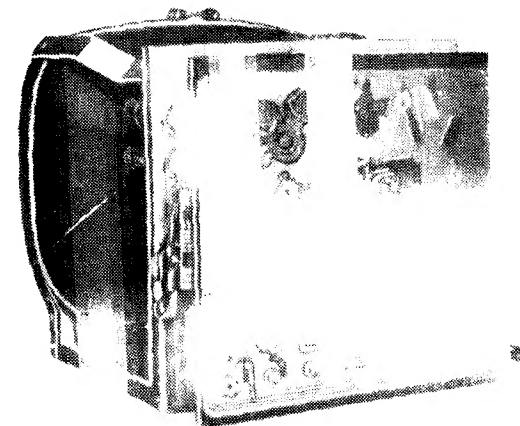


Рис. 56. Печатная схема телевизора

ЛИТЕРАТУРА

1. Радовский М. И., Борис Семенович Якоби, Госэнергоиздат, 1952.
2. Кудрявцев Н. Т., Гальванотехника, Гизлэпро, 1940.
3. Регирер Е. И., Граммофонная пластинка, Госхимиздат, 1940.
4. Гинберг А. М., Гальванопластическое изготовление точных полых деталей, Судпромгиз, 1949.
5. Одноралов Н. В., Гальванотехника в декоративном искусстве, изд. «Искусство», 1952.
6. Изгарышев Н. А., Гальванопластика и гальваностегия, Госиздат, 1926.
7. Петров П. Н., Новые методы изготовления шкал приборов, статья в сборнике «Прогрессивная технология приборостроения», Машгиз, 1951.
8. Стронг Д., Техника физического эксперимента, Лениздат, 1948.
9. Климушкин М. С., Пропитка гипсовых изделий гидрофобными веществами, журнал «Строительная промышленность», 1953, № 11, стр. 23.
10. Нейман Т. Т., Москвин Б. Н., Влияние предварительной химической подготовки поверхности стекла на процесс серебрения, журнал «Оптико-механическая промышленность», 1937, т. 7, № 4, стр. 8—10.
11. Баймаков Ю. В., Электролиз в металлургии, том I, Металлургиздат, 1939.
12. Винокуров В. М., Химические методы серебрения зеркал, Оборонгиз, 1950.
13. Москвин Б. Н., Валов А. А., Влияние концентрации аммиака в серебрищих растворах на процесс серебрения стекла, журнал «Оптико-механическая промышленность», 1938, № 9, стр. 14—17.
14. Москвин Б. Н., Нейман Т. Т., Влияние химического состава серебрищих ванн на процесс серебрения, журнал «Оптико-механическая промышленность», 1937, № 3, стр. 5—8.
15. Винокуров В. М., Влияние изменений концентрации щелочи в серебрищем растворе на процесс восстановления серебра, журнал «Оптико-механическая промышленность», 1940, № 5, стр. 13—16.
16. Винокуров В. М., Москвин Б. Н., Влияние некоторых факторов на процесс серебрения стекла, журнал «Оптико-механическая промышленность», 1939, № 5, стр. 21—23; № 6—7, стр. 17—19.
17. Москвин Б. Н., О прочности сцепления серебряного фильма со стеклянной поверхностью зеркал, журнал «Оптико-механическая промышленность», 1937, № 11, стр. 15—17.
18. Абрамсон Д. С., Получение плотноприлегающего металлического покрытия на изоляционных материалах, журнал «Промышленность органической химии», 1940, т. 7, № 11, стр. 627—629.
19. Евтеев Ф. Е., Жуков В. А., Технология радиоаппаратуры, Госэнергоиздат, 1952, стр. 84—96, 298—319.
20. Моргулис Н. Д., Катодное распыление, «Успехи физических наук», 1946, т. 28, № 2—3, стр. 202—224.
21. Маслаковец Ю. П., Катодное распыление, Гостехиздат, 1934.

22. Ащеулов А. Т., Оптический метод определения толщины тончайших металлических слоев, «Журнал технической физики», 1944, т. XIV, № 7—8, стр. 389—393.
23. Рождественский В. Н., Применение разряда в газе для подготовки стеклянных поверхностей при алюминировании, «Журнал технической физики», 1948, т. 18, № 5, стр. 579—584.
24. Катц Н. В., Лииник Е. М., Электрометаллизация, Сельхозгиз, 1953.
25. Сирак И. Я., Способ снятия гальвано с металлических матриц, журнал «Полиграфическое производство», 1940, № 6, стр. 34.
26. Баймаков Ю. В., Электролитическое осаждение металлов, НХТИ, 1925.
27. Кочергин С. М., К теории и практике никелевой гальванопластики, «Журнал прикладной химии», 1939, т. 12, № 1, стр. 44—45.
28. Баймаков Ю., Павлов Н., Булах А., Думлер Я., Новый способ получения тонких листов и лент красной меди, газета «Техника», 1936, № 36 (15 апреля).
29. Херсонский В. Д., Лященко И. П., Оленина Т. Н., Степанов Д. В., Владимирский Б. Д., Способ изготовления первого медного оригинала с записанного воскового диска, «Бюллетень изобретений», Стандартгиз, 1950, № 1, стр. 90.
30. Лященко И. П., Малевич Л. В., Способ получения первой металлической копии с воскового диска, «Бюллетень изобретений», Стандартгиз, 1950, № 5, стр. 68.
31. Панасюк В. И., Ашратова Ш. К., Кожухова Н. В., О стеклянных фильтровальных тканях, журнал «Химическая промышленность», 1954, № 3, стр. 41—43.
32. Семин В. М., Очистка никелевых электролитов, статья в сборнике НИИХИММАШ № 15 «Металлические покрытия в химическом машиностроении», Машгиз, 1954, стр. 168—173.
33. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т., Основы гальваностегии, Металлургиздат, ч. II, 1938.
34. Гоппус А. Е., Новый метод производства тонкостенных радиаторных трубок электролизом, статья в сборнике «Производственно-техническая конференция по обработке цветных металлов», Металлургиздат, 1946, стр. 175—180.
35. Булах А. А., Катод для непрерывного получения металлической ленты электролитическим способом, «Бюллетень изобретений», Стандартгиз, 1938, № 11—12, стр. 33.
36. Тейтель Н. С., Способ получения тонких металлических пленок, «Бюллетень изобретений», Стандартгиз, 1947, № 11, стр. 39.
37. Тейтель Н. С., Способ приготовления железных пленок, «Бюллетень изобретений», Стандартгиз, 1948, № 4, стр. 43.
38. Гольбек Г. Р., Способ изготовления никелевых калиброванных сит, «Бюллетень изобретений», 1948, № 8, стр. 30.
39. Шербаков Н. Г., Способ изготовления матриц для получения диафрагм, сит и т. п. гальваническим путем, «Бюллетень изобретений», Стандартгиз, 1948, № 9, стр. 33.
40. Владимирский А., Очерк истории гальванопластики, Москва, 1869.
41. Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л., Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1949.
42. Булах А. А., Получение полуфабрикатов красной меди электролитическим путем, журнал «Цветные металлы», 1934, № 7, стр. 101—115.
43. Валов А., Получение тонкостенных металлических изделий электролизом, журнал «Новости техники», 1933, № 105, стр. 7—6.
44. Нуркас М. М., Изготовление стереотипных и гальванопластических печатных форм, 1947.

45. Рейхель Н. А., Применение гальванопластики к графическим искусствам и печатному делу, СПб, 1895.
46. Казначей Б. Я., Ускорение анализа гальванически осажденного сплава, журнал «Заводская лаборатория», 1952, № 8, стр. 948.
47. Богуславский М. Г., Способ изготовления образцов чистоты поверхности гальваническим методом, «Бюллетень изобретений», Стандартгиз, 1950, № 10, стр. 91.
48. Козловский А. Л., Производство и переработка синтетических смол, КОИЗ, 1949.
49. Крылов С. С., Фридкин З. Г., Металлизация изделий из пластмассы, журнал «Местная промышленность», 1940, № 8, стр. 29—30.
50. Кудрявцев Н. Т., Казначей Б. Я., Гальваническое покрытие фарфора металлами, Труды МХТИ им. Менделеева, Госхимиздат, 1947, вып. 7, стр. 42—45.
51. Володин П. Л., Бабиев Э. И., Опыт никелирования и омеднения стеклянных и фарфоровых изделий, журнал «Керамика и стекло», 1938, № 2, стр. 21—24.
52. Казначей Б. Я., Новый способ соединения плавленного кварца с металлом, ТЕХСО, 1940, серия 2, № 2673.
53. Техника печатания схем, под ред. Трофимова, изд. «Советское Радио», 1948.
54. Савельева А. И., Осаждение сплава «свинец-олово» из фенолсульфонового электролита. Киевская научно-техническая конференция по вопросам интенсификации производства и повышения качества гальванических покрытий (28 июня—2 июля 1954 г.). Тезисы докладов и выступлений.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От автора	3
Часть первая. Элементы технологии гальванопластики	
Глава I. Общие сведения о гальванопластике	5
Изобретение гальванопластики и развитие ее в России	5
Предмет гальванопластики	7
Этапы технологии гальванопластики	9
Классификация области применения гальванопластики	11
Глава II. Изготовление форм	12
Общие сведения о формах в гальванопластике	12
Металлические формы	15
Неметаллические формы	19
Формы, изготовленные с помощью фотографии	27
Подготовка неметаллических форм к нанесению проводящего слоя	30
Глава III. Нанесение проводящего слоя	38
Характеристика способов нанесения проводящего слоя	38
Механическое нанесение проводящего слоя	41
Химическое нанесение проводящего слоя	45
Термическое восстановление металлов и их соединений	62
Вакуумное нанесение проводящего слоя	71
Пневматическое распыление металлов	85
Глава IV. Нанесение разделительного слоя	86
Общие сведения о разделительных слоях	86
Механическое нанесение разделительных слоев	87
Химическое нанесение разделительных слоев	88
Электролитическое нанесение разделительных слоев	91
Самопроизвольное образование разделительных слоев	91
Глава V. Особенности электроосаждения металла по проводящему и разделительному слоям	92
Контактирование	92
Первичное покрытие металлом	94
Глава VI. Нарастивание толстых слоев металла	101
Общие сведения	101
Нарастивание меди	102
Нарастивание никеля	111
Нарастивание железа	113
Отделение форм от полученных копий	117

Часть вторая. Особенности технологических схем при применении
гальванопластики

	Стр.
Глава VII. Снятие металлических копий для получения изделий .	120
Изготовление цельных плоских изделий	120
Изготовление цельных изделий сложных форм	126
Изготовление изделий гальванопластическим монтажом	136
Глава VIII. Снятие металлических копий для получения инстру- мента	138
Изготовление матриц для прессования и отливки изделий из пластмасс	138
Изготовление инструмента для печати	150
Глава IX. Снятие металлических копий для воспроизведения и размножения предметов искусства. Использование гальвано- пластики в научно-исследовательской работе	154
Изготовление скульптуры	154
Уменьшение барельефов	156
Использование гальванопластики для ускорения анализа галь- ванически осажденного сплава	157
Использование гальванопластики для исследования поверхности	157
Глава X. Металлизация непроводников	158
Металлизация пластмасс	158
Металлизация керамики, фарфора, кварца, стекла	165 ✓
Металлизация кисей, кружев, тканей	166
Металлизация растений и мелких животных	167
Использование металлизации непроводников " " " изготовления печатных радиосхем	168
Литература	170